

MODULATIONSSPEKTROSKOPIE AN
 MoS_2 UND MoSe_2

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

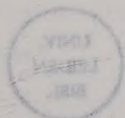
HENNER MEINHOLD
aus Ruhla/Thüringen

Marburg/Lahn 1975

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)

MODULATIONSSPEKTROSKOPIE AN
 MoS_2 UND MoSe_2

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



vorgelegt von

HENNER MEINHOLD

aus Ruhla/Thüringen

Marburg/Lahn 1975

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)



Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen am 11.03.1975

Tag der mündlichen Prüfung am 12.03.1975

Berichterstatter Prof. Dr. G. Weiser

Mitberichterstatter Prof. Dr. O. Madelung

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Meßverfahren, Meßapparaturen und Proben.	3
2.1. Meßverfahren.	3
2.1.1. Wellenlängenmodulation.	3
2.1.2. Thermoreflexion	5
2.1.3. Piezoreflexion.	6
2.1.4. Elektroreflexion.	6
2.2. Meßapparaturen.	7
2.2.1. Wellenlängenmodulation.	7
2.2.2. Thermoreflexion, Elektroreflexion	12
2.2.3. Piezoreflexion.	12
2.3. Proben.	14
3. Experimentelle Ergebnisse.	15
3.1. Wellenlängenmodulation.	15
3.1.1. MoS_2	15
3.1.2. MoSe_2	16
3.2. Thermoreflexion	19
3.2.1. MoSe_2	19
3.2.2. MoS_2	21
3.3. Piezoreflexion.	22
3.3.1. MoS_2	22
3.3.2. MoSe_2	23
3.4. Elektroreflexion.	25
3.4.1. MoS_2	25
3.4.2. MoSe_2	28
3.4.3. Feldstärken- und Ortsabhängigkeit des Elektroreflexionssignals an MoSe_2	31
3.5. Photoleitung von MoS_2	35
3.6. Leuchteffekte an MoSe_2	36

4. Diskussion der Meßergebnisse.	38
4.1. Vergleich zwischen MoS_2 und MoSe_2	40
4.2. Vergleich mit bestehenden Bändermodellen	45
5. Anhang.	58
5.1. Charaktertafeln für MoS_2 und MoSe_2	58
5.2. Optische Auswahlregeln	67
5.3. Druckaufspaltung der Bänder im Punkt A	70
Literaturverzeichnis	78

Zusammenfassung

An MoS_2 und dem isomorphen MoSe_2 , zwei Halbleitern, die in Schichtengittern kristallisieren, wurde wellenlängenmodulierte Reflexion sowie Thermo-, Piezo- und Elektroreflexion im Energiebereich von etwa 1.6 eV bis etwa 3 eV durchgeführt. Im Gebiet der Fundamentalabsorption treten bei MoSe_2 vier Excitonen auf, die sich unter äußeren Störungen wie etwa Temperaturänderung und uniaxialem Druck in Richtung der Schichten sehr ähnlich verhalten. Durch Vergleich der Elektroreflexionsmessungen an beiden Materialien können bei MoS_2 ebenfalls vier Excitonen identifiziert werden. Auch diese Excitonen verhalten sich unter äußeren Störungen einander sehr ähnlich.

Alle Excitonen können einem Band zugeordnet werden, das durch Spin-Bahn-Wechselwirkung und Wechselwirkung der schwach gebundenen Schichten untereinander in vier Einzelbänder aufgespalten ist.

Eine weitere Aufspaltung durch Symmetrierniedrigung bei uniaxialem Druck war nicht zu beobachten und schränkt die Zuordnungsmöglichkeiten innerhalb der Brillouinzone stark ein. Ein Vergleich mit bestehenden Bandstrukturrechnungen führt zu dem Schluß, daß das direkte Gap in MoS_2 und MoSe_2 im Zentrum der Brillouinzone liegt.

1. Einleitung

Die Chalkogenide der Übergangsmetalle (TX_2) bilden stark anisotrope Schichtengitter. Eine ausführliche Übersicht dieser Materialien geben WILSON und YOFFE [1]. Der bekannteste Vertreter der Gruppe, das halbleitende MoS_2 , weist zwischen den Schichten so geringe Bindungskräfte auf, daß Klebeband genügt, um die Kristalle zu spalten. Die Einzelschichten bestehen aus trigonalen Prismen mit den Chalkogenen an den Ecken und dem Metallatom in der Mitte. Die Bindung innerhalb der Schichten ist überwiegend kovalent, während zwischen den Schichten nur Van-der-Waals-Kräfte wirken.

Wegen dieser starken Bindungs-Anisotropie sollte die Bandstruktur eines solchen Kristalls im wesentlichen durch die Einzelschicht bestimmt sein und die Kopplung zwischen den Schichten nur als Störung wirken. Auf dieser Grundlage sind einige Bandstrukturrechnungen ausgeführt worden [2,3,4,5], die jedoch erheblich voneinander abweichen. Die Zuordnung der Fundamentalabsorptionskante innerhalb der Brillouinzone sowie die Größe der Aufspaltung durch "interlayer-coupling" sind dabei einige der wichtigsten Diskrepanzen zwischen den verschiedenen Rechnungen. Die bisherigen optischen Messungen [1,6,7,8] sind mit allen angeführten Bandstrukturrechnungen verträglich. Zur Überprüfung der verschiedenen Bändermodelle sind daher weitere experimentelle Daten erforderlich.

Hierfür bietet sich die Modulationsspektroskopie an. Unter diesem Sammelbegriff versteht man alle Verfahren, bei denen eine Probe auf eine äußere periodische Störung durch Änderung der optischen Konstanten, etwa des Reflexionsvermögens, antwortet. Man kann entweder das einfallende Licht (Wellenlänge, Polarisation) oder die inneren Parameter der Probe, z.B. durch Temperatur, Druck bzw. ein elektrisches oder magnetisches Wechselfeld modulieren. Eine ausführliche

Diskussion der verschiedenen Modulationsverfahren ist in [9] und [10] enthalten.

Interessante Ergebnisse lassen sich erzielen, wenn man möglichst viele Modulationstechniken an einer Substanz verwendet. Wegen der hohen Absorptionskonstante fester Körper wird meist das Reflexionsvermögen untersucht. Die Wellenlängenmodulation liefert im wesentlichen eine Ableitung des Reflexionsspektrums. Bei den übrigen Verfahren kann in erster Näherung ein Term auftreten, der einer periodischen Verschiebung des Spektrums und damit ebenfalls einer Ableitung entspricht. Durch Vergleich mit der Wellenlängenmodulation läßt sich ermitteln, ob außer dieser Verschiebung noch andere Effekte, z.B. eine Verbreiterung, auftreten. Wenn die Verschiebung überwiegt, kann man bei Thermoreflexion direkt die relativen Temperaturkoeffizienten [9] und bei Piezoreflexion die relativen Deformationspotentiale [9] der einzelnen Übergänge bestimmen.

Bei Elektroreflexion ist die Analyse der Linienform nicht so einfach, da schon der Kopplungsmechanismus zwischen elektrischem Feld und den elektronischen Teilchen sehr kompliziert sein kann [9]. Kritische Punkte, insbesondere die zugehörigen Excitonen [11], sowie alle schwach gebundenen elektronischen Teilchen reagieren besonders empfindlich auf die Störung durch ein elektrisches Feld.

Schließlich erlaubt ein Vergleich zwischen den einzelnen Temperaturkoeffizienten, Deformationspotentialen und der relativen Empfindlichkeit der Strukturen gegenüber dem elektrischen Feld eine Aussage über die Zuordnungsmöglichkeiten der Übergänge innerhalb der Brillouinzone.

2. Meßverfahren, Meßapparaturen und Proben

2.1. Meßverfahren

Für einige Modulationsverfahren (z.B. Piezomodulation) sind dicke Proben günstiger ($d > 300 \mu\text{m}$). Man muß daher die Experimente in Reflexion durchführen. Reflexionsmessungen können außerdem über einen großen Wellenlängenbereich durchgeführt werden, während Absorptionsmessungen auf Gebiete beschränkt sind, in denen $\alpha \cdot d$ nicht wesentlich größer als 1 ist. Allen Verfahren gemeinsam ist ein monochromatisches Lichtbündel $I(h\nu)$, dessen Intensität von der Wellenlänge abhängt und das auf die Probe auftrifft. Die Intensität des reflektierten Lichts beträgt $I(h\nu) \cdot R(h\nu, T, p, \dots)$. Das Reflexionsvermögen R hängt neben der Energie des Lichts von weiteren Parametern wie z.B. Temperatur T und Druck p ab. Schließlich fällt das reflektierte Licht auf einen Empfänger der Empfindlichkeit $S(h\nu)$, der die Spannung $U = I \cdot R \cdot S$ abgibt. Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich dadurch, welcher Parameter periodisch geändert wird.

2.1.1. Wellenlängenmodulation

Die inneren Parameter der Probe bleiben unverändert, nur die Energie des einfallenden Lichts wird moduliert. Die Gleichspannung am Empfänger beträgt im Mittel:

$$U_{1g} = S \cdot I \cdot R \quad (2.1.1)$$

Gleichzeitig tritt eine Wechselspannung der Amplitude U_{1w} auf:

$$U_{1w} = \frac{dU_{1g}}{dh\nu} \Delta h\nu \quad (2.1.2)$$

Differenzieren von (2.1.1) und Division von (2.1.2) durch (2.1.1) ergibt:

$$\frac{U_{1w}}{U_{1g}} = \left(\frac{1}{S} \frac{dS}{dh\nu} + \frac{1}{R} \frac{dR}{dh\nu} + \frac{1}{I} \cdot \frac{dI}{dh\nu} \right) \Delta h\nu \quad (2.1.3)$$

Mit diesen beiden Meßgrößen läßt sich die logarithmische Ableitung des Reflexionsvermögens $\frac{\Delta R}{R}$ noch nicht berechnen, da im allgemeinen sowohl S als auch I von $h\nu$ abhängen. Man muß daher den Empfänger noch in den einfallenden Lichtstrahl vor der Probe bringen und die Größen

$$U_{2g} = S \cdot I \quad (2.1.4)$$

und

$$U_{2w} = \frac{dU_{2g}}{dh\nu} \Delta h\nu = \left(\frac{1}{S} \frac{dS}{dh\nu} + \frac{1}{I} \frac{dI}{dh\nu} \right) \Delta h\nu \quad (2.1.5)$$

messen.

Durch Division von (2.1.5) durch (2.1.4) und Subtraktion von (2.1.3) erhält man endgültig:

$$\left(\frac{U_{1w}}{U_{1g}} - \frac{U_{2w}}{U_{2g}} \right) = \frac{1}{R} \frac{dR}{dh\nu} \cdot \Delta h\nu = c \cdot \frac{R(h\nu)}{R} \quad (2.1.6)$$

Wenn $\Delta h\nu$ bekannt ist, läßt sich auch die Konstante c bestimmen.

Wellenlängenmodulation bietet gegenüber normalen Reflexionsmessungen folgende Vorteile:

1. Die Auflösung ist besser als bei normalen Reflexionsmessungen (siehe Abb.3).
2. Die Ergebnisse können direkt mit anderen Modulationstechniken verglichen werden.
3. Die Probe braucht nicht besonders präpariert zu werden.

Ein Nachteil des Verfahrens ist, daß an den inneren Parametern der Probe nichts verändert wird, also keine Aufspaltungen etc. beobachtet werden können, wenn nicht zusätzliche statische Störungen auf die Probe einwirken. Außerdem

wird Wellenlängenmodulation schwierig, wenn

$$\frac{U_{1w}}{U_{1g}}, \frac{U_{2w}}{U_{2g}} \gg c \cdot \frac{\Delta R}{R}, \text{ d.h. in Gebieten, wo } S \cdot I \text{ stark von}$$

$h\nu$ abhängt.

2.1.2. Thermoreflexion

Bei einer Temperaturänderung ergibt sich für die Wechselspannung am Empfänger:

$$\begin{aligned} U_{1w} &= \frac{U_{1g}(T + \Delta T) - U_{1g}(T)}{\Delta T} \Delta T \approx \frac{dU_{1g}}{dT} \Delta T \quad (2.1.7) \\ &= (S \cdot I \cdot \frac{dR}{dT}) \Delta T \end{aligned}$$

da S und I nicht von der Temperatur der Probe abhängen.

(2.1.7) durch die Gleichspannung U_{1g} (2.1.1) dividiert, ergibt:

$$\frac{U_{1w}}{U_{1g}} = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \cdot \Delta T = c_1 \frac{\Delta R(T)}{R} \quad (2.1.8)$$

In diesem Fall läßt sich mit den Größen $\frac{U_{1w}}{U_{1g}}$ sofort das gewünschte $c_1 \cdot \frac{\Delta R}{R}$ berechnen.

Betrachtet man eine einzelne Struktur im Spektrum (z.B. ein Exciton), so kann das Reflexionsvermögen an dieser Stelle auf verschiedene Weise auf eine Temperaturänderung reagieren, und zwar durch eine Verschiebung und Dämpfung. (2.1.8) läßt sich somit schreiben als

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial \Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial T} + \frac{\partial R}{\partial E} \cdot \frac{\partial E}{\partial T} \right) \quad (2.1.9)$$

Die Dämpfung führt dabei zu höheren Ableitungen des Reflexionsvermögens nach der Energie.

Falls sich in bestimmten Temperaturbereichen die Halbwertsbreite Γ nicht wesentlich mit der Temperatur ändert, kann man den ersten Term vernachlässigen und erhält:

$$\frac{\Delta R}{R} \approx \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial E} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\text{const}} \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial E} \quad (2.1.10)$$

$\frac{\partial E}{\partial T}$ ist der Temperaturkoeffizient der entsprechenden Struktur und bei den kleinen Temperaturänderungen in erster Näherung konstant.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit der Wellenlängenmodulation

$$\frac{\Delta R}{R} \sim \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial h\nu} = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial E} \quad (2.1.11)$$

so sieht man, daß die Form beider Spektren übereinstimmt. Durch Vergleich von Wellenlängenmodulation und Thermo-reflexion lassen sich also die Temperaturkoeffizienten $(\frac{\partial E}{\partial T})$ der verschiedenen Übergänge relativ zu einem normierten Peak, sowie eine eventuelle Verbreiterung bestimmen.

2.1.3. Piezoreflexion

Hier gelten die gleichen Überlegungen wie bei der Thermo-reflexion. Durch uniaxialen Druck können außer Verschiebungen und Dämpfungen noch Aufspaltungen durch Symmetrieebneniedrigungen auftreten. Wenn das Piezoreflexionsspektrum und das wellenlängenmodulierte Spektrum die gleiche Form haben, kann man schließen, daß keine Aufspaltung und keine Dämpfung vorliegt. Aus der Höhe der einzelnen Peaks und ihrem Vorzeichen lassen sich relative Druckkoeffizienten ablesen.

2.1.4. Elektroreflexion

Formal läßt sich die Störung durch ein elektrisches Feld ähnlich wie in Gleichung (2.1.8) beschreiben:

$$\frac{U_{1w}}{U_{1g}} = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial F} \Delta F \quad (2.1.12)$$

Durch die verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten von Kristallachsen, angelegtem Feld und der Polarisation des einfallenden Lichts sowie die vielfältigen Mechanismen (z.B. Franz-Keldysh-Effekt, piezoelektrische Kopplung, Dämpfung von Excitonen durch das Feld oder durch injizierte Ladungsträger), über die das elektrische Feld mit dem Kristall koppelt, wird eine Berechnung der Linienform und damit ein direkter Vergleich mit dem wellenlängenmodulierten Spektrum äußerst schwierig.

Signale erwartet man von den Übergängen an kritischen Punkten der Bandstruktur und der zugehörigen Excitonen (frei, gebunden oder in einem Komplex) [11]. Auch andere schwach gebundene elektronische Teilchen, wie etwa ein Exciton-Phonon-Komplex [12], sollte durch ein elektrisches Feld leicht zu stören sein.

Bei kleinen Feldstärken sind im allgemeinen mehr Feinstrukturen, z.B. höhere Anregungen von Excitonen, auflösbar, die bei wachsender Feldstärke immer mehr verbreitert werden, bis nur noch wenige Strukturen, etwa die Grundzustände der Excitonen, übrigbleiben. Bei den hier vorliegenden Messungen wurde die Elektroreflexion als reines "Werkzeug" verwendet, um Feinstruktur aufzulösen und mit Hilfe der geringen Halbwertsbreiten der Peaks die Energien der einzelnen Übergänge genauer zu bestimmen.

2.2. Meßapparaturen

2.2.1. Wellenlängenmodulation

Abb.1 zeigt den schematischen Aufbau der Versuchsanordnung. Das Licht einer Halogenlampe fällt über zwei Spiegel auf den Eintrittsspalt des Monochromators (Leiss-Einfach-Prismenmonochromator). Dieser Spalt ist auf einer Stimmgabel befestigt, die mit einer Magnetspule angeregt wird. Die Amplitude wird elektronisch stabilisiert. Der schwingende Eintrittsspalt erzeugt am Ausgang des Monochromators ein Spektralband, das sich am feststehenden Austrittsspalt hin- und herbewegt, so daß sich die Wellenlänge des austretenden Lichts periodisch ändert. Der Vorteil der Modulation durch eine Stimmgabel liegt in der relativ hohen Frequenz von ca. 300 Hz, die sich günstig auf das Signal-Rauschverhältnis auswirkt. Außerdem werden keine weiteren dispergierenden Elemente in den Strahlengang eingefügt, wie es bei einer

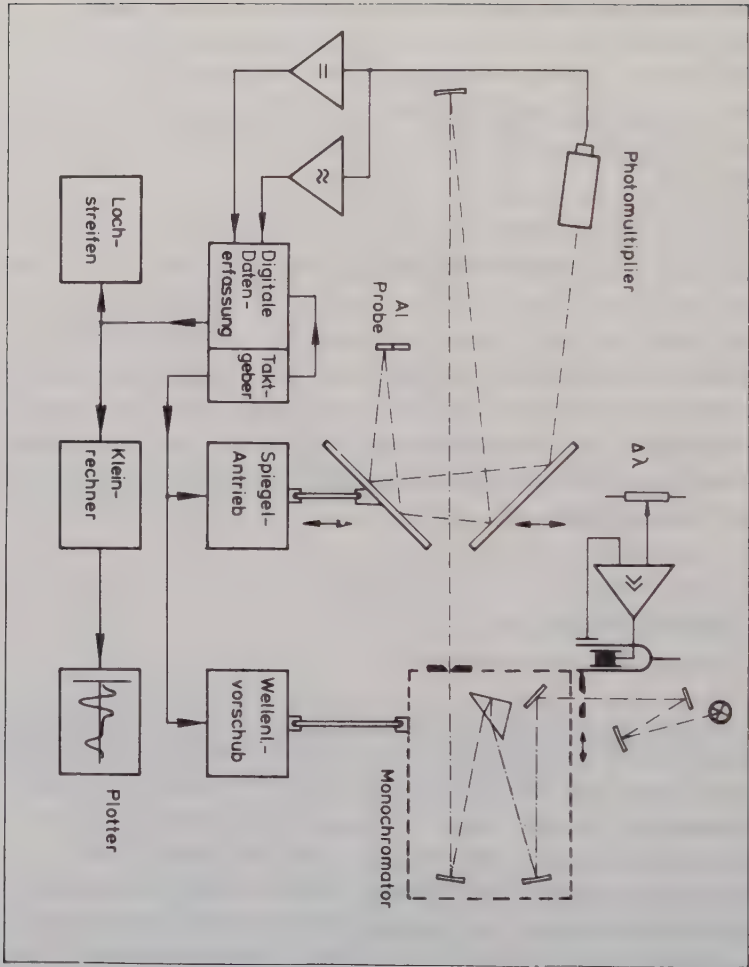


Abb.1 : Blockdiagramm des Versuchsaufbaus für Wellenlängenmodulation

schwingenden Quarzplatte der Fall ist. Ein Nachteil ist, daß die Änderung der Spaltbreite nur durch Auswechseln der Spalte möglich ist.

Da während einer Schwingung verschiedene Zonen der auf die Monochromatoreintrittsebene abgebildeten Glühwendel überstrichen werden, erfolgt eine zusätzliche Intensitätsmodulation, die sich durch Verschieben der Lampe zur teilweisen Kompensation des "Störsignals" $\frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta I}{I}$ verwenden läßt.

Das wellenlängenmodulierte Licht gelangt über einen Hohlspiegel und einen verschiebbaren 90° -Umlenkspiegel auf die Probe bzw. einen Vergleichsspiegel aus Al. Von dort aus fällt das Licht wieder über den Umlenkspiegel auf den Photomultiplier. Der 90° -Spiegel dient dazu, das Bild des Austrittsspalt zwischen Probe und Vergleichsspiegel hin- und herzubewegen. Diese Anordnung wurde gewählt, damit sich das Lichtbündel, das auf den Photomultiplier fällt, nicht verschiebt und der Empfänger immer an der gleichen Stelle getroffen wird (Abb.2). Damit wird ein Störsignal durch lokale Inhomogenitäten der spektralen Empfindlichkeit des Empfängers vermieden. Außerdem ist der optische Weg für Meß- und Vergleichsstrahl bis auf geringe Verschiebungen des divergenten Strahlenbündels (bei 10 mm $\varnothing$ etwa 0.5 mm) auch identisch.

Während eines Meßzyklus werden zunächst an der Probe das Wechselspannungssignal $\Delta(I \cdot R \cdot S)$ über einen Lock-in-Verstärker (AIM PSD 122A) und das Gleichspannungssignal $I \cdot R \cdot S$ nacheinander gemessen, dann wird der Spiegel verschoben und die Signale $\Delta(I \cdot S)$ und $I \cdot S$ erfaßt. Alle Meßwerte werden digitalisiert und auf Lochstreifen übertragen. Da das Signal $\Delta(I \cdot R \cdot S)$ nur sehr bedingt etwas über die Güte der Messung aussagt (im Gegensatz zu den anderen Modulationsverfahren wie Piezoreflexion, Elektreflexion), kann ein Kleinrechner (HP 9810 A) im on-line-Betrieb die Meßdaten verarbeiten und auf einem Plotter ausgeben. Mit diesem Rechner

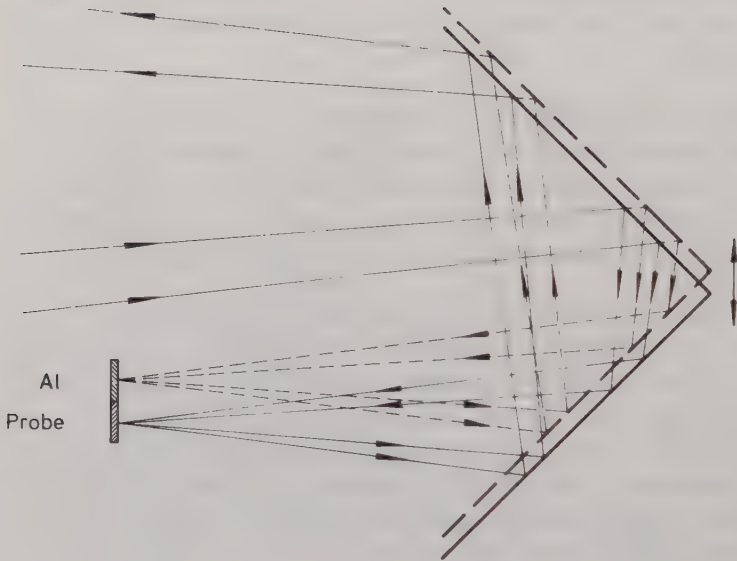


Abb.2 : Strahlengang im Bereich des 90°-Umlenkspiegels

werden auch die Lochstreifen ausgewertet, wobei noch die konstante Schwingungsamplitude der Stimmgabel in ein konstantes $\Delta(h\nu)$ umgerechnet wird. Das Ergebnis einer solchen Messung an MoS_2 bei Zimmertemperatur zeigt Abb.3 (oben). Um die Genauigkeit des Verfahrens beurteilen zu können, wurde das abgebildete Spektrum durch Aufaddieren der Flächen unter den Meßpunkten integriert (Abb.3 Mitte). Das Integral entspricht dem Reflexionsvermögen. Die Streuung der Meßwerte in dieser Kurve (vergrößerter Ausschnitt Abb.3 unten) beträgt absolut 0.1 % , d.h. eine direkt gemessene Reflexionskurve muß auf 0.1 % genau gemessen werden, um den gleichen Informationsgehalt zu haben wie die hier durch Wellenlängenmodulation gewonnene Kurve.

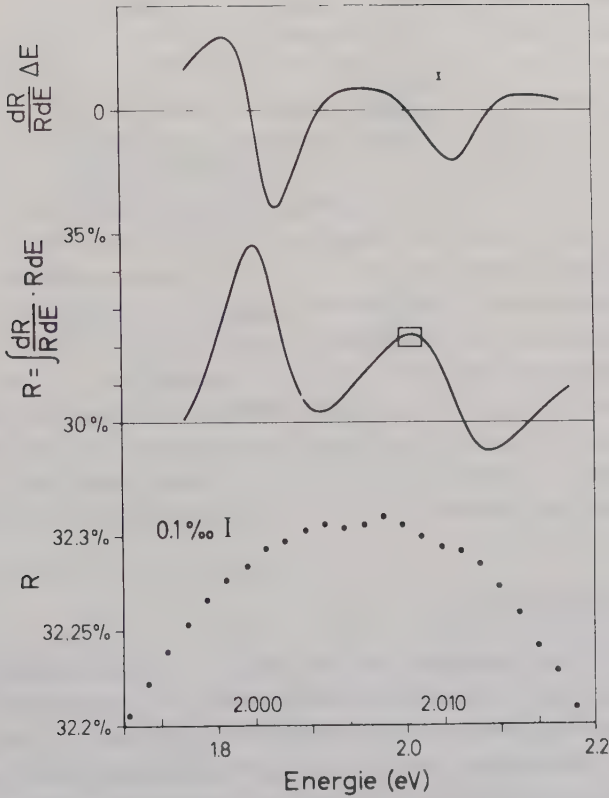


Abb.3 : Auflösungsvermögen der Wellenlängenmodulation. Oben ist ein wellenlängenmoduliertes Spektrum von MoS_2 bei Z.T. aufgetragen, darunter das aus dieser Kurve durch Integration gewonnene Reflexionsvermögen und unten ein Ausschnitt aus der mittleren Kurve. Die Streuung beträgt etwa 0.1 % .

2.2.2. Thermoreflexion, Elektreflexion

Beide Meßverfahren wurden in der von WEISER[13] beschriebenen Apparatur durchgeführt. Für die Thermoreflexionsmessungen wurden niederohmige Proben direkt mit Wechselstrom kleiner Frequenz ($f < 20 \text{ Hz}$) geheizt. Die Amplitude ΔT der aufmodulierten Temperaturschwankung ist proportional zu der Energie, die während einer halben Periode zugeführt wird. Wenn die mittlere zugeführte Leistung konstant bleibt, fällt die Temperatur-Amplitude umgekehrt proportional zu der Frequenz des Heizstroms ab. Diese Frequenzabhängigkeit bei kleinen Frequenzen erlaubt die eindeutige Trennung von Elektreflexion und Thermoreflexion. Oberhalb 1 kHz waren Thermoreflexionssignale nicht mehr nachweisbar. In diesem Frequenzbereich wurden die Elektreflexionssignale aufgenommen. Das Feld wurde direkt über aufgedampfte Kontakte ohne isolierende Zwischenschicht an die Probe gelegt. Die Temperatur wurde so gewählt, daß die Proben genügend hochohmig waren ($R > 1 \text{ M}\Omega$).

2.2.3 Piezoreflexion

Der piezokeramische Wandler für uniaxiale Druckmodulation ist in Abb.4 dargestellt. Die Schwierigkeit bei Piezomodulationsmessungen liegt darin, die Druck- und Zugkräfte so auf die Probe zu übertragen, daß keine Biegemomente auftreten. Verwendet man als Wandler eine Piezokeramik (PXE), die in Resonanz schwingt, ergeben sich besonders komplizierte Schwingungsformen, die sich auch auf die Probe übertragen. Um solche Effekte zu vermeiden, wurde eine Anordnung gewählt, bei der die piezokeramischen Wandler weit unterhalb der mechanischen Resonanzfrequenz arbeiten. Um trotzdem noch eine ausreichende Längenänderung zu erzielen, wurden 4 Scheibchen mechanisch in Serie und elektrisch parallel angeordnet. In Verbindung mit einer relativ hohen Wechselspannung von ca. $600 \text{ V}_{\text{eff}}$ wurde eine Amplitude von etwa $1 \text{ }\mu\text{m}$ erreicht, was

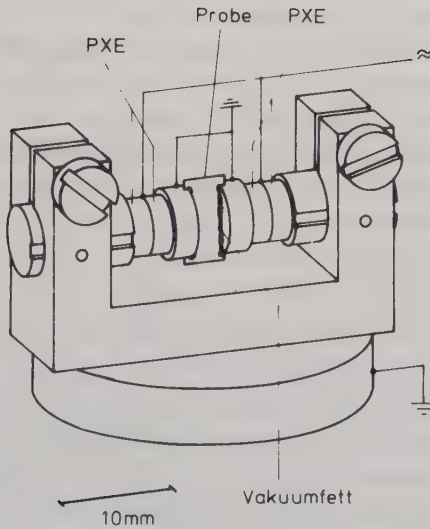


Abb.4 : Halterung für Piezomodulation.

einer relativen Längenänderung von $\frac{\Delta l}{l} = 10^{-3}$ entsprach. Dies sind Längenänderungen, wie sie mit einem Druck von einigen 100 bar erreicht werden. Absolute Druckänderungen ließen sich mit dieser Anordnung nicht messen. Durch Einfügen eines weiteren piezokeramischen Wandler als Sensor wären auch Absolutmessungen möglich. Die Probe wurde mit Vakuumsfett an die Stößel gekittet. Dieses von ENGELER und Mitarbeiter [14] angegebene Verfahren hat den Vorteil, daß der Kitt erst bei tiefen Temperaturen fest wird und somit mechanische Spannungen durch unterschiedliche thermische Ausdehnungen vermindert werden.

Die Qualität einer Messung konnte folgendermaßen nachgeprüft werden:

Wenn eine Probe schlecht eingebaut ist und Biegeschwingungen ausführt, so wirkt sie als "Chopper". Das vom Photomultiplier abgegebene Wechselspannungssignal ist dann proportional zu $I \cdot R$, dem Gleichspannungssignal. Erst bei richtig eingebauter Probe und einer optimalen Stellung des Spaltbildes nimmt das Störsignal ab. Durch die Division von Wechsel- und Gleichspannungsanteil bei der Bildung von $\Delta R/R$ kann es noch weiter verringert werden.

2.3. Proben

Die MoS_2 - und MoSe_2 -Proben stammen von Dr. W.Y. Liang, Cavendish Laboratory, Cambridge. Das MoS_2 war natürlichen Ursprungs. Eine Röntgenanalyse ergab Stapelfehler. Die MoSe_2 -Kristalle waren durch eine Transportreaktion in der Gasphase synthetisiert worden. Für die Photoleitungs-messungen wurde natürliches MoS_2 verwendet, das von der Firma Krantz, Mineralien, in Bonn geliefert wurde. Der Herkunftsort dieser Kristalle ist Shirakawa in der Provinz Hida, Japan. Aus größeren Proben wurden Kristalle passender Größe abgespalten. Wegen der leichten Spaltbarkeit war dies vor allem bei MoS_2 sehr einfach. Die Spaltbarkeit der MoSe_2 -Kristalle war erheblich geringer.

3. Experimentelle Ergebnisse

3.1. Wellenlängenmodulation

3.1.1. MoS_2

In Abb.5 ist das wellenlängenmodulierte Spektrum von MoS_2 bei einer Temperatur von 17 K und Zimmertemperatur aufgetragen. Die Bezeichnung der Peaks entspricht der von WILSON und YOFFE [1]. Dominierend im Spektrum sind die beiden Excitonen A_1 bei 1.929 eV mit der ersten Anregung A_2 bei 1.966 eV und B bei 2.129 eV.

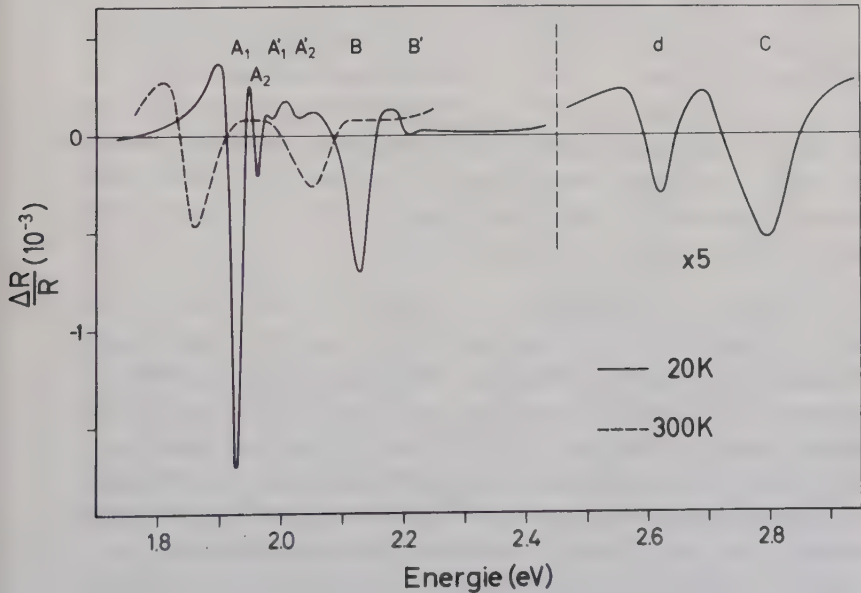


Abb.5 : Wellenlängenmoduliertes Spektrum von MoS_2 . Die mit x5 markierten Peaks sind um diesen Faktor vergrößert. Die Bezeichnung der Peaks entspricht der von WILSON und YOFFE [1].

Zwischen A_2 und B liegen noch zwei kleine Strukturen A'_1 bei 1.987 eV und A'_2 bei 2.030 eV. Hinter dem Exciton B tritt bei 2.210 eV eine kleine Struktur B' auf, die aber nur bis etwa 170 K zu verfolgen ist. Schließlich sind noch die beiden Peaks d und C bei 2.62 eV und 2.795 eV zu erwähnen, die nur bei 20 K aufgenommen wurden. Die stärkeren Strukturen A_1 , A_2 und B, d, C sind auch in Reflexion [8] und Absorption [7] beobachtet worden.

Die Abhängigkeit der Amplitude und die Verschiebung der energetischen Lage der Peaks mit der Temperatur sind in Abb.6 bzw. Abb.7 dargestellt. Die Amplitude der Peaks A_1 und B fällt zwischen 10 K und 300 K monoton auf etwa 20 % ab, der Peak A_2 verschwindet etwa bei 250 K. Die Abhängigkeit der Amplitude des Peaks A' bei 1.987 eV von der Temperatur ist in Abb.6 aufgetragen. Der sehr flache Verlauf ist auf experimentelle Ungenauigkeiten zurückzuführen. Immerhin läßt sich der Peak zu höheren Temperaturen verfolgen als es bei der ersten Anregung des A-Excitons möglich ist. Der zweite Peak bei 2.030 eV verhält sich fast gleich.

Die Temperaturverschiebung aller Peaks ist ähnlich. In Abb.7 sind die Werte für die Excitonen A_1 , A_2 und B eingetragen. Die Temperaturkoeffizienten der Übergangsenergie liegen zwischen 10 K und 70 K etwa bei -0.5 bis $-1 \cdot 10^{-4}$ eV/K, für höhere Temperaturen bei $-3 \cdot 10^{-4}$ eV/K. Das gleichartige Verhalten der drei Übergänge spricht sehr für die Annahme von WILSON und YOFFE, daß die Excitonen A und B zu Bändern gehören, die durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespalten sind, also dem gleichen Punkt der Brillouinzone zuzuordnen sind.

3.1.2. MoSe_2

Das wellenlängenmodulierte Spektrum des isomorphen MoSe_2 in Abb.8 (durchgezogene Kurve) sieht wie erwartet sehr ähnlich

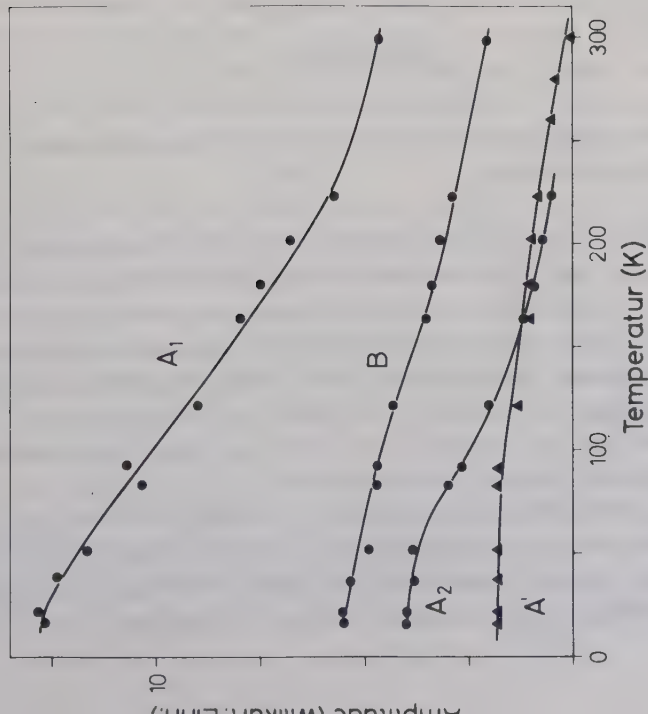


Abb. 6 : Amplitude der in Wellenlängenmodulation beobachteten Peaks an MoS₂ in Abhängigkeit von der Temperatur.

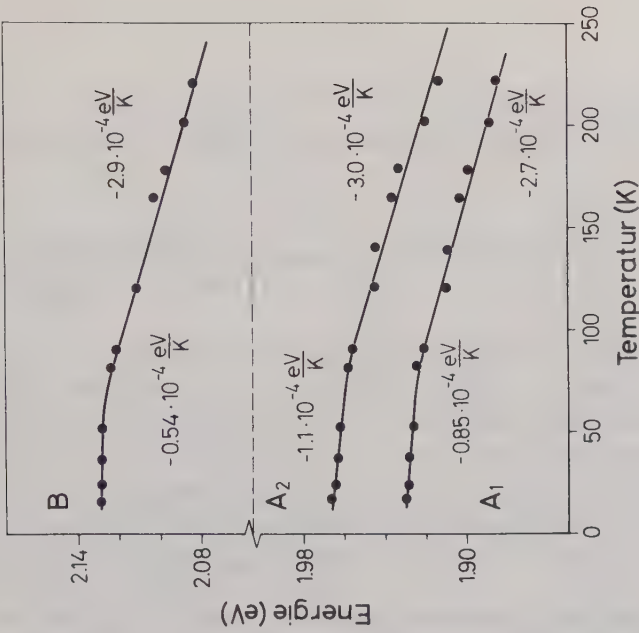


Abb. 7 : Temperaturverschiebung der energetischen Lage der einzelnen Übergänge in MoS₂.

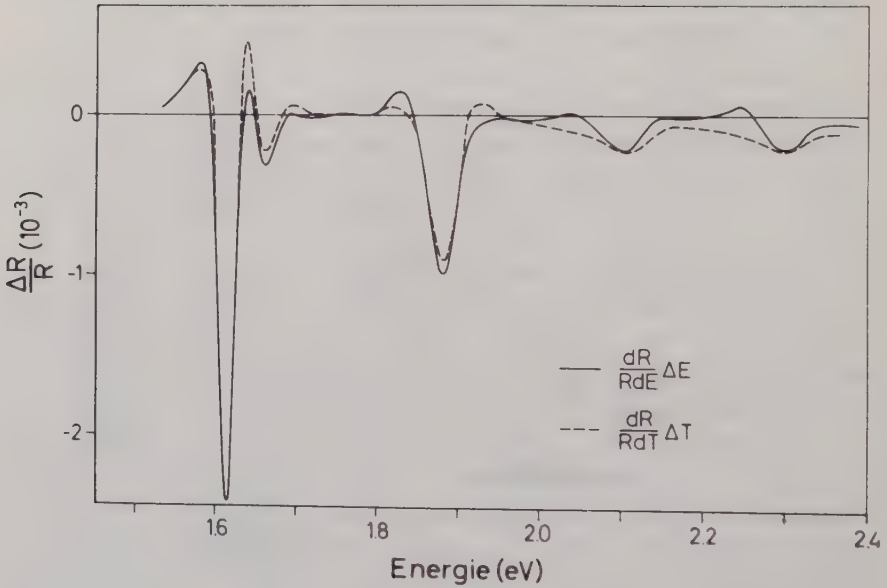


Abb.8 : Wellenlängenmodulation und Thermoreflexionsspektrum von MoSe_2 bei 77 K.

aus wie das des MoS_2 . Man sieht wieder die Excitonen A_1 bei 1.615 eV, A_2 bei 1.663 eV und B bei 1.880 eV. Es gibt jedoch einige wichtige Unterschiede. Im Gegensatz zu MoS_2 tritt zwischen A und B keine zusätzliche Struktur auf; auch der kleine Peak nach dem B-Exciton ist höchstens noch angedeutet. Dafür tauchen jetzt bei 2.10 eV und 2.30 eV zwei neue Strukturen auf (A' und B'), die auch in Absorptionsmessungen an sehr dünnen Proben gefunden wurden und ebenfalls als Excitonen interpretiert werden [7]. Derartige Strukturen hinter dem B-Exciton fehlen im Spektrum des MoS_2 . Es ist nun die Frage, ob die beiden Peaks A' und B' des MoS_2 zwischen den Excitonen A und B diesen, bei MoSe_2 oberhalb des B-

Excitons liegenden, Strukturen entsprechen. Für eine solche Interpretation ergeben sich im folgenden starke Hinweise.

3.2. Thermoreflexion

3.2.1. MoSe_2

Die Thermoreflexionsmessungen an MoSe_2 wurden in einem Temperaturbereich ($T > 77 \text{ K}$) durchgeführt, in dem die Kristalle so niederohmig waren, daß Wechselspannungen von etwa 10 V und 10 Hz genügten, um die Proben periodisch zu heizen. Das so gemessene Spektrum ist in Abb.8 (gestrichelte Kurve) dargestellt. Das Thermoreflexionsspektrum fällt fast mit dem wellenlängenmodulierten Spektrum zusammen.

Dieser Vergleich zeigt, daß eine Temperaturänderung in erster Linie das Spektrum verschiebt, während sich eine Erhöhung der Halbwertsbreite des A_1 -Excitons im Bereich zwischen A_1 und A_2 -Exciton als Überspringen bemerkbar macht. Das Reflexionsvermögen erhöht sich dort mit der Temperatur relativ zum Maximum des A_1 -Excitons bei 1.615 eV, dessen Höhe angepaßt wurde. Wie in Abschnitt 2.1.2. ausgeführt wurde, weicht die relative Höhe der Thermoreflexion nur dann von den Amplituden der wellenlängenmodulierten Kurve ab, wenn die Temperaturkoeffizienten der einzelnen Übergänge verschieden sind. Diese relativen Amplituden, insbesondere des A- und B-Excitons, sind in beiden Spektren praktisch gleich groß; die Temperaturverschiebungen dieser Übergänge stimmen also überein, was die Zuordnung zu einem Spin-Bahn-aufgespaltenen Band stützt.

Die Temperaturverschiebung der einzelnen Peaks des Thermoreflexionsspektrums ist in Abb.9 aufgetragen. Die Temperaturkoeffizienten liegen zwischen 70 K und 250 K alle im Bereich von $3 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ und $4 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$. Der etwas größere Wert

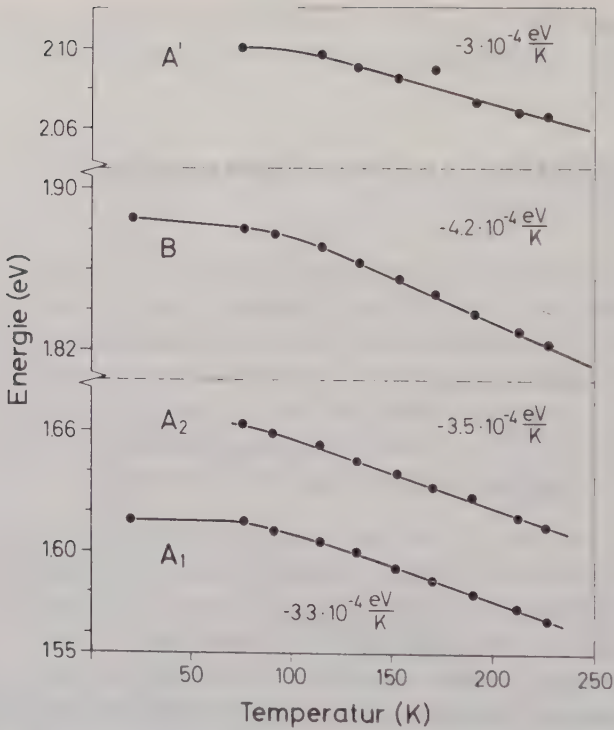


Abb.9 : Temperaturverschiebung der energetischen Lage der einzelnen Übergänge in MoSe₂.

für das B-Exciton läßt sich nicht ohne weiteres erklären. Vermutlich spielt die Verbreiterung dieser Struktur mit der Temperatur eine Rolle. Aus Abb.8 läßt sich entnehmen, daß die Temperaturverschiebung des A- und B-Excitons einen fast gleichen Verlauf hat.

Eine Auftragung der Amplituden über der Temperatur war hier nicht möglich, da die periodische Heizleistung nicht ausreichend konstant gehalten werden konnte.

3.2.2. MoS₂

In Abb.10 ist das Thermoreflexionsspektrum an MoS₂ bei 77 K zusammen mit dem wellenlängenmodulierten Spektrum aufgetragen. Ein Vergleich der Amplituden in beiden Spektren zeigt, daß die Temperaturkoeffizienten von A- und B-Exciton wie erwartet gleich groß sind. Im Bereich der ersten Anregungsstufe A₂ (1.95 eV) zeigt das Überspringen an, daß, wie bereits bei MoSe₂, außer einer Verschiebung auch Dämpfung merklich wird. Die beiden Strukturen (A₁' und A₂') zwischen A₂ und B verhalten sich ähnlich wie das übrige Spektrum, d.h. Temperaturverschiebung und Dämpfung entsprechen etwa den Werten der Excitonen A und B. Wir finden in diesem Bereich also das gleiche Verhalten wie es bereits bei MoSe₂ beobachtet wurde.

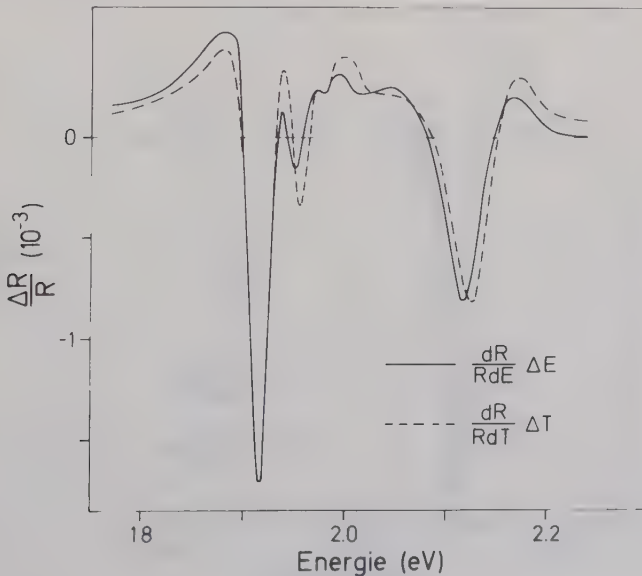


Abb.10 : Wellenlängenmodulation und Thermoreflexionsspektrum an MoS₂ bei 77 K. Das Thermoreflexionsspektrum stammt von WEISER [13].

3.3. Piezoreflexion

3.3.1. MoS_2

Abb.11 zeigt einen Vergleich zwischen Piezoreflexion (gestrichelte Kurve) und Wellenlängenmodulation (ausgezogene Kurve) im Bereich der A-, B-Excitonen (1.93 eV und 2.13 eV). Der Druck wurde senkrecht zur c-Achse und in einer beliebigen Richtung in der x-y-Ebene ausgeführt. Der Vergleich zwischen beiden Kurven zeigt, daß sämtliche Strukturen durch uniaxialen Druck ähnlich wie bei Temperaturänderungen "starr" verschoben werden. Es deuten sich weder Aufspaltungen an, noch ist der Einfluß einer Verbreiterung erkennbar. Die Druckkoeffizienten aller Strukturen, auch der kleinen Peaks bei 1.987 eV und 2.03 eV sind im Rahmen der experimentellen

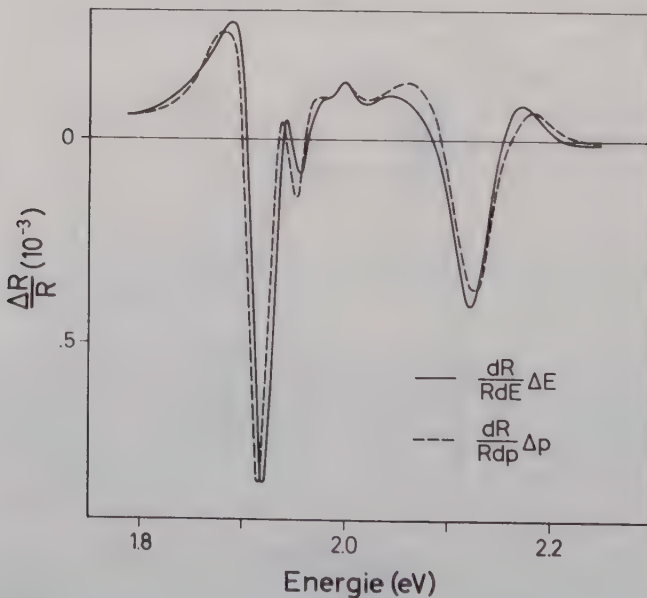


Abb.11 : Wellenlängenmodulation und Piezoreflexionsspektrum von MoS_2 bei 77 K.

Genauigkeit identisch. Die etwas unterschiedliche Lage der Peaks in Wellenlängenmodulation und Piezoreflexion ist darauf zurückzuführen, daß verschiedene Kristalle verwendet wurden. Durch unterschiedliche Stapelfehler sind solche Abweichungen in der Lage der Excitonen möglich.

3.3.2. MoSe_2

Abb.12 zeigt einen Vergleich von Piezoreflexion (gestrichelte Kurve) und Wellenlängenmodulation des Reflexionsvermögens für die A-, B-Excitonen des MoSe_2 . Auch hier sind beide Kurven nahezu identisch. Die Druckrichtung lag ebenfalls senkrecht zur Stapelrichtung, also parallel zu den Schichten. Diese Richtung der Störung führt zu keiner Aufspaltung, sondern nur zu einer Verschiebung der Spektren. Die relativen Ampli-

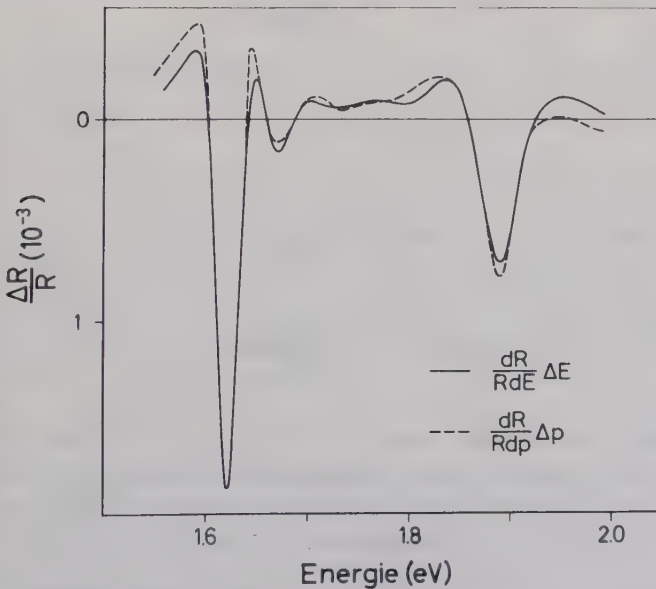


Abb.12 : Wellenlängenmodulation und Piezoreflexionsspektrum von MoSe_2 bei 77 K.

tuden des A- und B-Excitons sind wieder gleich. Wie schon die Temperaturkoeffizienten der Übergangsenergie, stimmen also auch die Druckkoeffizienten überein. Diese Beobachtung stützt wieder die Zuordnung der A-, B-Excitonen zum gleichen Band (ohne Spin) an der gleichen Stelle der Brillouinzone.

Das gleichartige Verhalten des Reflexionsspektrums bei einer isotropen Störung (Temperaturänderung) und bei einer symmetrierniedrigenden Störung (uniaxialer Druck $\perp$ c) wird deutlich in Abb.13, die einen Vergleich von Thermoreflexion und Piezoreflexion an MoSe_2 zeigt. In beiden Spektren treten dieselben Strukturen mit den gleichen Vorzeichen auf. Wenn auch bei

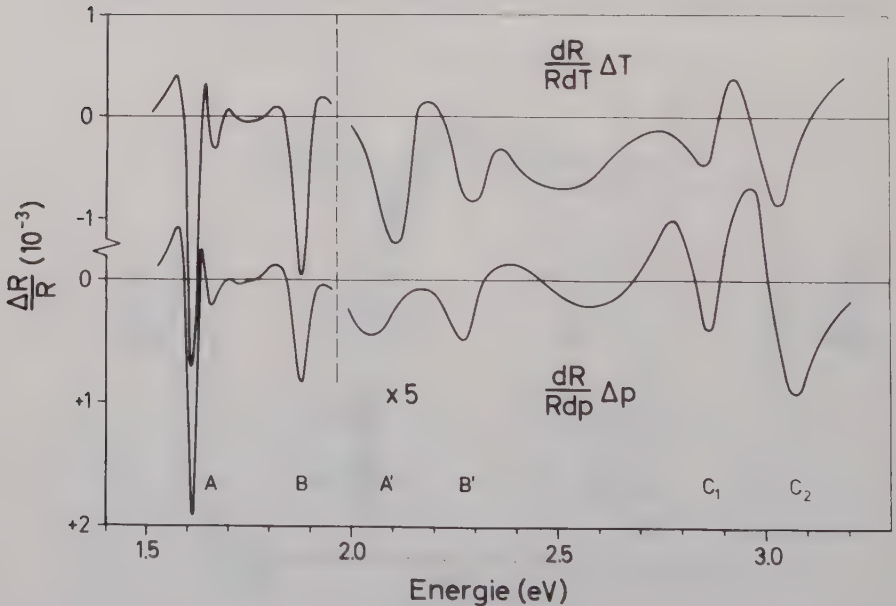


Abb.13 : Thermoreflexions- (oben) und Piezoreflexionsspektrum (unten) an MoSe_2 bei 77 K. Die Bezeichnung der Peaks entspricht der von WILSON und YOFFE [1].

höherer Energie die Amplituden etwas unterschiedlich sind, so wird doch in beiden Spektren die gleiche Form der Kurven beobachtet. Es gibt keine Anzeichen für Aufspaltung bei Druck $p \perp c$ trotz der dabei erfolgten Symmetrieebnenminderung.

Bei höherer Energie tritt in der Gegend von 2.5 eV eine breite Struktur auf, die in Absorption als zwei Peaks erscheint (d_1, d_2) [7]. Weitere Strukturen folgen bei 2.85 eV (C_1) und 3.07 eV (C_2). BEAL und Mitarbeiter [7] sind der Ansicht, daß der C_2 -Peak aus einer Überlagerung zweier Absorptionsbanden entsteht. Thermoreflexion und die darunter aufgetragene Piezoreflexion zeigen allerdings keine Aufspaltung dieses Peaks an. Die beiden Bänder müßten also ein gleiches Temperatur- und Druckverhalten zeigen. Dies ist bei energetischer Entartung nicht sehr wahrscheinlich.

3.4. Elektroreflexion

3.4.1. MoS_2

Das von WEISER [15] gemessene Elektroreflexionsspektrum an MoS_2 ist in Abb. 14 unten dargestellt. Die ausgezogene Kurve gilt für eine koplanare Elektrodenanordnung, bei der das elektrische Feld in den Schichten verläuft, während bei dem gestrichelten Spektrum das elektrische Feld über eine Sandwichanordnung mit halbdurchlässiger Deckelelektrode senkrecht zu den Schichten lag.

Lage und relative Größe der einzelnen Peaks stimmen mit Messungen von BORDAS und DAVIS [16] überein, die Elektrot transmissionsmessungen an MoS_2 durchführten. Das Spektrum weicht jedoch deutlich von den übrigen Modulationsspektren ab, die im oberen Teil abgebildet sind.

Die beiden negativen Peaks 1.918 eV und 1.954 eV entsprechen dem auch in den übrigen Modulationsspektren beobachteten

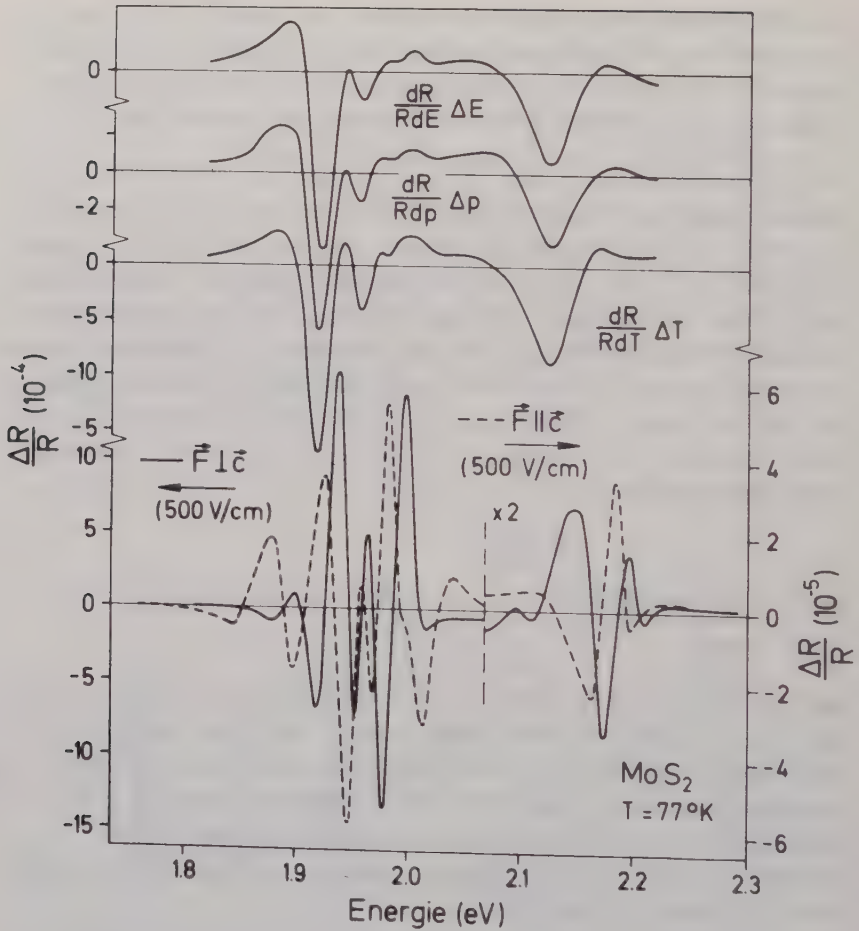


Abb.14 : Übersicht über die an MoS_2 erhaltenen Modulationsspektren bei 77 K. Das Elektroreflexionssignal wurde von WEISER [15] gemessen. Von oben nach unten sind Wellenlängenmodulation, Piezoreflection, Thermoreflection und Elektroreflexion aufgetragen.

Grundzustand A_1 und dem ersten angeregten Zustand A_2 des A-Excitons; bei 1.98 eV ($F \perp c$) taucht jedoch ein außergewöhnlich starker Peak auf, dem in Wellenlängenmodulation nur eine kleine Struktur entspricht. Dieser Peak zeigte bei tiefer Temperatur und kleinen Feldstärken eine weitere Aufspaltung [15]. BORDAS und DAVIS [16] ordnen das Signal bei 1.98 eV der Bandkante zu. Eine ausführliche Diskussion dieser Zuordnung folgt in Abschnitt 4.

Der in den anderen Modulationstechniken relativ gut auflösbare Peak bei 2.03 eV deutet sich hier nur an, ist allerdings bei kleinen Feldstärken oder einer anderen Orientierung ($F \parallel c$) des elektrischen Feldes wesentlich ausgeprägter. Das B-Exciton, das in den anderen Spektren sehr deutlich erscheint, gibt in Elektroreflexion nur ein schwaches Signal, ähnlich wie bereits das A-Exciton. Dafür liegt jedoch bei höherer Energie (2.175 eV) eine sehr starke Struktur (B'), die in anderen Spektren nicht oder nur andeutungsweise auftritt. Auch diese Struktur wurde von BORDAS und DAVIS einer Bandkante (des B-Excitons) zugeordnet.

Eine Orientierung des elektrischen Feldes parallel zur c-Achse (in Abb.14 gestrichelt) ergab im wesentlichen die gleichen Resultate, nur war das Signal (bei gleicher mittlerer Feldstärke) etwa um den Faktor 25 kleiner. Ob bei dieser Sandwichanordnung das Feld wirklich senkrecht zu den Schichten lag, ist nicht ganz sicher, da durch Stapelfehler und mechanische Beschädigungen Kurzschlüsse in Stapelrichtung auftreten können.

Das Signal trat in der Grundwelle und bei sehr kleinen mittleren Feldstärken (ca. 500 V/cm) auf. Die Amplitude war ortsabhängig, wechselte jedoch nicht das Vorzeichen oder fiel ganz auf Null ab, so daß ein Effekt wie in MoSe_2 (Abschnitt 3.4.3.), wo sperrende Kontakte für hohe Feldstärken und eine Asymmetrie sorgten, hier nicht in Frage kommt. Auch ein piezo-

elektrischer Koppelmechanismus kann nicht zur Erklärung herangezogen werden, da der Kristall Inversionssymmetrie besitzt.

Dennoch kommt eine einfache Kopplung des Feldes an die elektronischen Zustände als Erklärung kaum in Frage. Eine so kleine Feldstärke (ca. 500 V/cm $\perp$ c) kann nicht zu den beobachteten Änderungen in der Größenordnung 10^{-3} führen. Das wäre nur bei extrem schwach gebundenen Excitonen ($E_b < 1$ meV) möglich, die dann aber sicherlich nicht bei 77 K oder gar Zimmertemperatur zu beobachten sind.

Als eine Erklärung für das Elektreflexionssignal könnte ein von FIVAZ und MOOSER [17] vorgeschlagener Koppelmechanismus zwischen (überschüssigen) Ladungsträgern und Phononen in Schichtengittern herangezogen werden. Nach diesem Modell können in den Schichten laufende Ladungsträger transversale Phononen anregen. In diesem Modell wäre auch verständlich, daß das Elektreflexionssignal bei Temperaturen unterhalb 60 K wieder stark abnahm [15], ebenso wie die Leitfähigkeit.

Der Effekt ließ sich nicht genauer untersuchen, da die Kristalle nach einer Lagerzeit von einigen Wochen niederohmig wurden und das Elektreflexionssignal dann nicht mehr meßbar war. Ursache dafür ist wahrscheinlich ein Interkalieren von Gold aus den Elektroden. Inzwischen ist bekannt, daß Gold sehr leicht in MoS_2 interkaliert [18]. Dadurch wurde entweder das angelegte Feld durch das Metall kurzgeschlossen oder die eindiffundierten Atome versteiften das Schichtengitter, so daß die Kopplung zwischen den Ladungsträgern und den Phononen behindert wird.

3.4.2. MoSe_2

Um nachzuprüfen, ob die Elektreflexionssignale von MoS_2 oberhalb der A- und B-Excitonen wirklich den Bandkanten zuzuordnen sind, wurde auch an MoSe_2 Elektreflexion untersucht. Die Messungen an MoSe_2 wurden ebenfalls für ein Feld

parallel und senkrecht zu den Schichten durchgeführt. Die Ausbreitungsrichtung des Lichts lag immer senkrecht zu den Schichten. Für die Messungen $F \perp c$ wurde eine koplanare Elektrodenanordnung aus aufgedampftem Nickel verwendet (Spaltbreite 0.8 mm), für $F \parallel c$ eine Deckelelektrode aus einem durchsichtigen Nickelfilm, während die Rückseite mit Gold bedampft war. In beiden Fällen wurde das Signal in der Grundwelle gemessen und konnte erst unterhalb 50 K erhalten werden, da der Kristall bei höherer Temperatur zu niederohmig war.

Das Spektrum für $F \perp c$ ist in Abb.15 dargestellt und unterscheidet sich deutlich von den übrigen Modulationsspektren, insbesondere aber auch vom Elektroreflexionsspektrum des MoS_2 . Die Linienform und der Vergleich mit der Wellenlängenmodulation deuten darauf hin, daß das Signal aus Verschiebung und Dämpfung der Excitonen zusammengesetzt ist (die Pfeile deuten die Lage der Peaks in Wellenlängenmodulation an). Diese Überlagerung mag dafür verantwortlich sein, daß der A_2 -Peak nur als Asymmetrie nahe 1.7 eV erscheint. Das B-Exciton (1.9 eV) ist im Verhältnis zu A_1 überraschend klein; die Amplitude ist kaum größer als bei A' (2.1 eV) und B' (2.3 eV). Zwischen A_2 und B tritt kein weiterer Peak mehr auf, der etwa der Bandkante entsprechen könnte. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu MoS_2 . Im Bereich des A-Excitons wurde die erste Oberwelle mitregistriert. Ob Grund- und Oberwelle durch verschiedene Kopplungsmechanismen des elektrischen Feldes an die Excitonen oder einfach durch Fourierzerlegung des asymmetrischen Feldes entstehen, ist nicht geklärt. Das Verhältnis beider Signale blieb jedenfalls ziemlich unabhängig von der Spannung.

Das Spektrum für ein Feld $F \parallel c$ ist in Abb.16 aufgetragen und unterscheidet sich nur unwesentlich von der in der Orientierung $F \perp c$ gemessenen Kurve. Ein Vergleich mit der Wellenlängenmodulation deutet darauf hin, daß im Bereich der B-,

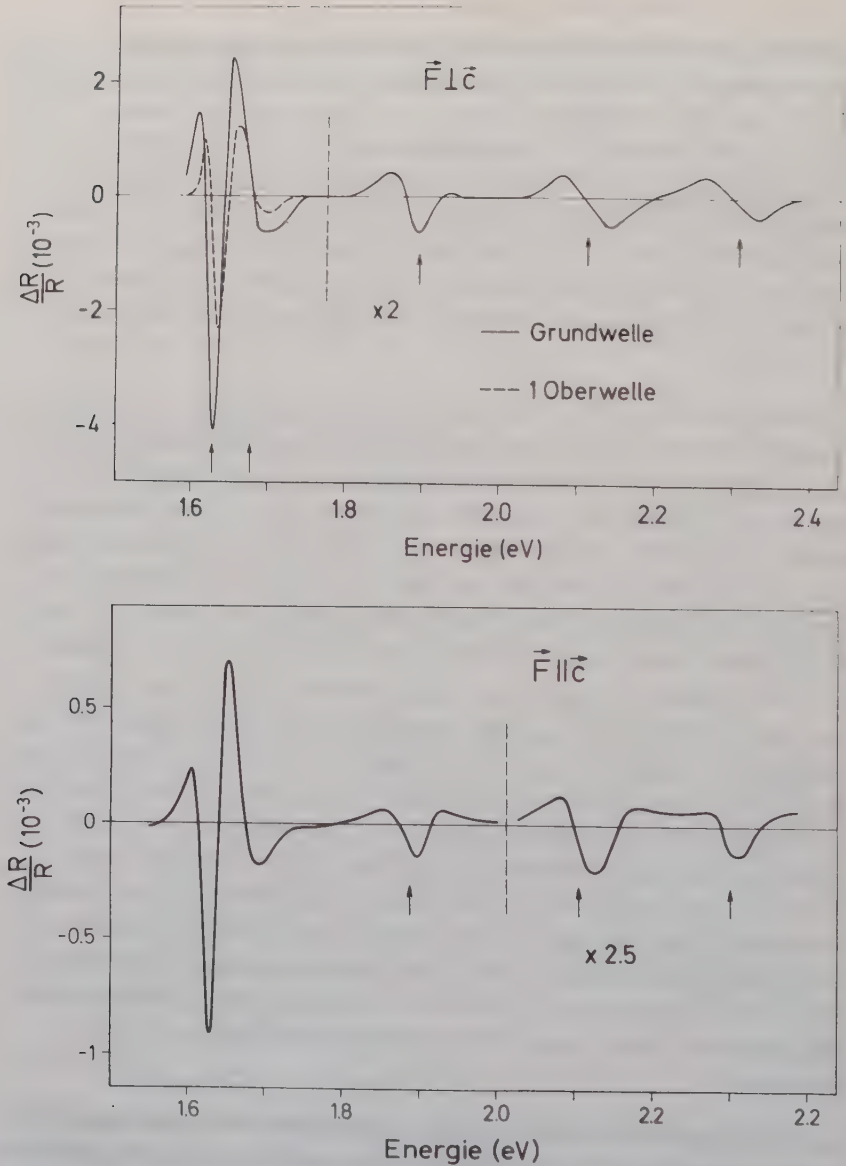


Abb.15,16 : Elektroreflexion an MoSe₂ bei 19 K für verschiedene Orientierungen des elektrischen Feldes.

A'-, B'-Excitonen das Feld im wesentlichen eine Verschiebung bewirkt (Pfeile). Auch hier tritt das A_2 -Exciton nicht deutlich hervor.

Ein Vergleich der beiden Elektroreflexionsspektren von MoS_2 und MoSe_2 macht es sehr unwahrscheinlich, daß die starke Signale oberhalb der Excitonen in MoS_2 wirklich den Bandkanten entsprechen. Aus der Theorie von DOW und REDFIELD [19] folgt ohnehin, daß die Bandkante sehr viel unempfindlicher als die Excitonenzustände auf ein elektrisches Feld anspricht. Selbst wenn dies für MoS_2 aus irgendwelchen Gründen anders sein sollte, so wird vollends unverständlich, warum bei MoSe_2 , dessen Spektren (bis auf Elektroreflexion) denen des MoS_2 so sehr ähneln, die Signale von der Bandkante so völlig fehlen. Es ist daher naheliegend, auch für MoS_2 die stärksten Strukturen des Spektrums nicht den Bandkanten der Excitonen zuzuordnen, sondern eine andere Interpretation zu finden. Alternativen werden in Abschnitt 4 diskutiert.

3.4.3. Feldstärken- und Ortsabhängigkeit des Elektroreflexionssignals an MoSe_2

Da das Elektroreflexionssignal trotz Inversionssymmetrie der Proben für beide Feldrichtungen in der Grundwelle auftrat, d.h. die negative Halbwelle des elektrischen Feldes sich anders auf das Reflexionsvermögen auswirkte als die positive, wurde das Signal an MoSe_2 genauer untersucht.

Die Abhängigkeit der Amplitude von der angelegten Spannung ist in Abb.17 aufgetragen. Die Amplitude steigt zunächst monoton an (1), springt dann auf einen hohen Wert (2), der sich bei weitere Spannungserhöhung wenig ändert und geht mit einer Hysterese wieder zurück auf den Ausgangswert, wobei die Amplitude kurz vor dem Sprungpunkt (6) sogar noch ansteigt.

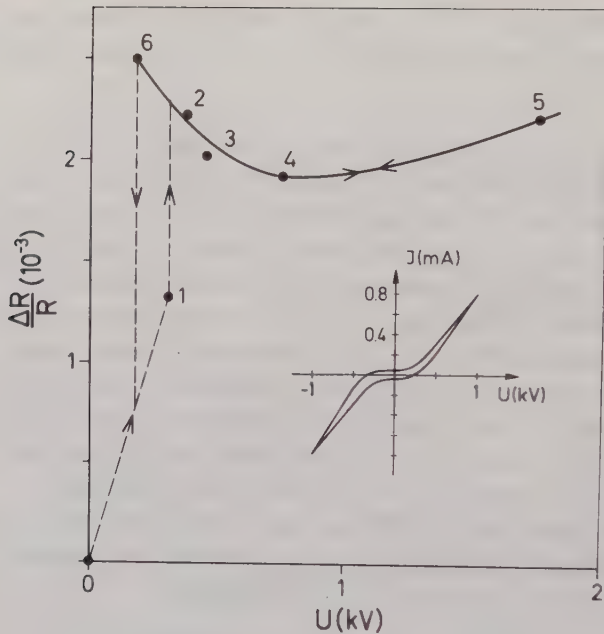


Abb.17 : Abhängigkeit des Elektreflexionssignals bei 19 K an $MoSe_2$ von der angelegten Wechselspannung (Spaltbreite 0.8 mm). Das Nebensbild zeigt die Strom-Spannungskennlinie an der Probe bei Meßpunkt (4).

Gleichzeitig wurden Strom-Spannungskennlinien mitgeschrieben (siehe Abb.17 Nebensbild). Man sieht deutlich die S-förmige Charakteristik zweier gegeneinander geschalteter Gleichrichter. Bei kleinen Spannungen vor dem Springen der Amplitude war die Gleichrichtercharakteristik noch deutlicher ausgeprägt, während der Sprung selbst kurz nach dem Abknicken der Kennlinie beim Durchbruch der Sperrschicht erfolgte. Die typischen Stromfluktuationen (und damit auch Feldstärkefluktuationen) in diesem Bereich, die durch Anlegen einer Gleichspannung nachgewiesen wurden, sind vermutlich auch dafür verantwortlich, daß das Elektreflexionssignal trotz

seiner Größe von $R/R \approx 10^{-3}$ doch relativ stark verrauscht war. Nach dem Durchbruch blieb trotz Spannungserhöhung das Signal etwa konstant. Dies kann erwartet werden, denn höher als die Durchbruchfeldstärke wird das Feld nicht anwachsen. Bei Spannungserhöhung breitet sich lediglich das Gebiet hoher Feldstärke weiter aus.

Um die Lage der "Gleichrichter" zu ermitteln, wurde die Ortsabhängigkeit des Elektroreflexionssignals über dem Spalt gemessen (Abb.18 unten). Das Signal ist an den Kontakten am größten und wechselt das Vorzeichen. Wegen der Gleichrichtereffekte der Kontakte sind die Signale dort jeweils um 180° phasenverschoben. Der phasenempfindliche Meßverstärker (Lock-in-Verstärker) interpretiert dies als Vorzeichenwechsel. Der zusätzliche Peak in der Mitte ist wahrscheinlich auf eine mechanische Beschädigung des Kristalls zurückzuführen, da er bei einer ersten orientierenden Messung noch nicht auftrat. Zur weiteren Bestätigung des Gleichrichtereffekts wurde der Spalt bei Zimmertemperatur mit Potentialsonden abgetastet (Abb.18 oben). Auch hier ist deutlich das wechselweise Sperren der Kontakte zu sehen. Es zeigt sich ebenfalls, daß beide Kontakte trotz gleichen Elektrodenmaterials nicht identisch waren.

Die Frequenzabhängigkeit des Elektroreflexionssignals wurde nur grob ermittelt, um auszuschließen, daß das Signal einer Temperaturmodulation entsprach. Die Amplitude zwischen 400 Hz und 3 kHz war etwa gleich hoch.

Der steile Feldabfall an den Kontakten, wie er sich aus der Elektroreflexion ergibt, liegt deutlich weiter von der Nickelschicht entfernt, als der abtastende Lichtstrahl breit (< 0.1 mm) ist (Abb.16 unten). Dieser Abstand entspricht sicher nicht der Sperrschichtdicke einer normalen Schottkybarriere. Nimmt man eine Debeye-Länge von 0.1 mm, eine Temperatur $T = 50$ K und eine Dielektrizitätskonstante von

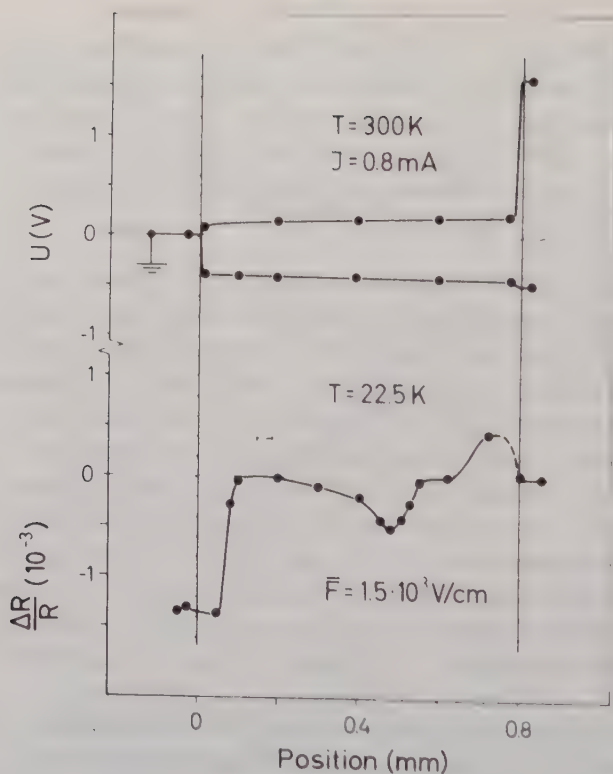


Abb.18 : Potentialverteilung an einer $MoSe_2$ -Probe zum Nachweis der Gleichrichterwirkung an den Kontakten (oben) und Ortsabhängigkeit des Elektreflexionssignals über dem Spalt an der gleichen Probe.

$\epsilon = 10$ an, so würde sich eine Trägerkonzentration von $n = 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ergeben, ein Wert, der viele Zehnerpotenzen zu niedrig liegt.

Der relativ große Abstand zwischen Feldabfall und Kontakt ließe sich durch einen Effekt erklären, wie er etwa von BOER und Mitarbeiter für CdS vorgeschlagen wurde. BOER und ADIROWITSCH [20,21] nehmen an, daß durch eine Inhomogenität

im Kristall die Feldstärke dort so groß wird, daß Haftstellen entladen werden. Dieses Gebiet rutscht je nach Leitfähigkeitstypus in Richtung auf die Anode bzw. Kathode, von wo aus Feldemission einsetzt. Zwischen beiden Mechanismen stellt sich ein kinetisches Gleichgewicht ein, das zu einem scharfen Abfall des Feldes in einem Gebiet vor der Elektrode führt.

3.5. Photoleitung von MoS₂

Um weitere Informationen über die Bandstruktur zu gewinnen, wurde an MoS₂ noch das Photoleitungsspektrum untersucht. Dabei kam es vor allem darauf an, ob vor dem Exciton noch weitere schwache Übergänge liegen. Die Photoleitungskurve von MoS₂ in Abb.19 wurde stationär mit beleuchteten dicken Silberkontakten gemessen. Das Spektrum wurde auf eine konstante Anzahl einfallender Photonen korrigiert. Die Photoleitung setzt bei etwa 1.32 eV ein. Die Absorption in diesem Bereich ist fast konstant und so klein, daß das Licht im gesamten Volumen etwa gleichmäßig absorbiert wird. Der starke Peak bei etwa 1.875 eV zeigt den Einsatz starker Absorption. Die Absorption steigt bei Annäherung an das A-Exciton (Pfeil) sehr stark an, und die Photoleitung wächst ebenfalls. Im Maximum des Excitons erreicht die Absorption einen Wert von etwa $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [7], die Eindringtiefe des Lichts sinkt auf etwa einige hundert Angström ab. Durch die starke Rekombination in der Oberfläche fällt der Photostrom sehr rasch ab und erreicht im Bereich des A₁-Excitons ein Minimum (1. Pfeil). Nach dem A₂-Peak (2. Pfeil) sinkt die Absorption wieder ab und der Photostrom steigt an, um im Bereich des B-Excitons (3. Pfeil) erneut abzufallen.

Das Einsetzen des Photostroms bei etwa 1.32 eV könnte auf einen direkten Übergang zwischen den d-Bändern mit kleinem Matrixelement oder wahrscheinlich auf einen indirekten Über-

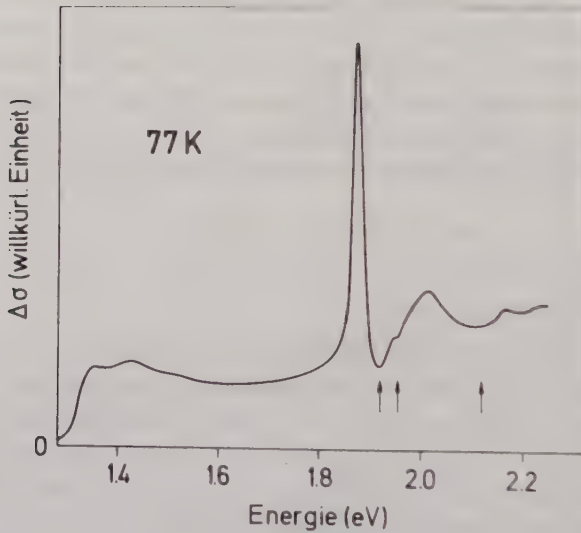


Abb.19 : Abhängigkeit der Photoleitung in MoS_2 von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts. Die Pfeile deuten die Lage der Excitonen A_1 , A_2 und B an.

gang hindeuten. Dabei könnte es sich um ein Übergang aus r in ein Minimum auf der T-Achse von K nach r (Abb.22) handeln. Eventuell ließe sich dieser Sachverhalt durch Elektrottransmission oder wellenlängenmodulierte Absorption klären.

3.6. Leuchteffekte an MoSe_2

Ohne direkten Zusammenhang mit dieser Arbeit, die sich auf eine Zuordnung der Bandstruktur zu optischen Spektren beschränkt, sei noch eine Beobachtung erwähnt, die sich an MoSe_2 im Zusammenhang mit den Elektroreflexionsmessungen ergab, die aber leider nicht weiter verfolgt werden konnte, da nur zwei MoSe_2 -Kristalle zur Verfügung standen. Bei ge-

nügend großer Stromdichte und tiefer Temperatur (77 K) begannen mit koplanaren Goldelektroden versehene Kristalle zu leuchten. Das Licht war rot-gelblich und über die ganze Spaltfläche (Elektrodenabstand 0.8 mm) verteilt. Ein grober Überblick über das Spektrum zeigte eine rasche Abnahme der Intensität oberhalb 2 eV und eine Ausdehnung ins nahe Infrarot. Bei Wechselspannungsanregung von etwa 200 Hz zeigte die Intensitäts-Zeitkurve des ausgestrahlten Lichts die Kennlinie eines leicht asymmetrischen Graetz-Gleichrichters. Bei 20 kHz sandte der Kristall nur noch kurze Lichtpulse (ca. 5-10 μ s) aus. Thermische Effekte sind daher mit Sicherheit auszuschließen. Mögliche Erklärungen wären eine Glimmentladung zwischen inneren Oberflächen oder Rekombinationsleuchten an inneren pn-Übergängen, die sich z.B. durch Interkalation bilden können. Ähnliche Effekte wurden auch an GaAs [22] gefunden. Dieses Leuchten, das bereits bei kleinen Spannungen (10V) auftrat, wurde nicht an allen Proben beobachtet. Dies hätte eine Untersuchung der Elektreflexion oder der Thermoreflexion unmöglich gemacht.

4. Diskussion der Meßergebnisse

Unabhängig von konkreten Bandstrukturechnungen liefert bereits eine Analyse der chemischen Bindung von WILSON und YOFFE ein schematisches Bild der zu erwartenden Bänder (Abb.20) in den trigonal-prismatischen TX_2 -Verbindungen wie MoS_2 und MoSe_2 . Je zwei Moleküle in benachbarten Schichten gehören zu einer Einheitszelle. Von den 34 Zuständen, die bei einem Molekül an der Bindung teilnehmen ($3s^2$, $3p^4$ des Schwefels, $4d^5$, $5s^1$, $5p^0$ des Molybdäns), werden 24 Zustände als bonding- und antibonding-Zustände für die kovalente Bindung verbraucht, 4 Zustände des Schwefels nehmen lediglich an der Van-der-Waals-Bindung zwischen den Schichten teil. Die übrigen 6 Zustände sind im wesentlichen 3 4-d-Orbitale des Mo, von denen eines (das d_{z^2} -Band) tiefer liegt als die anderen, was zu einem Gap zwischen den d-Bändern führt. Für die höheren nicht-bindenden d-Bänder wird eine deutliche Beimischung von Mo 5p-Zuständen erwartet. Zwischen dem tiefer liegenden non-bonding- d_{z^2} -Band und den Valenzbändern aus der kovalenten Bindung scheint nach Photoemissionsmessungen keine Lücke zu bestehen [23]. Mit den insgesamt 18 Elektronen eines Moleküls in den oben angesprochenen Zuständen der freien Atome werden die 34 Zustände im Kristall bis einschließlich des d_{z^2} -Bandes aufgefüllt, so daß ein Halbleiter entsteht. Dieses Bild bestätigt sich, wenn man das Mo-Atom in gleichen Gitter durch Nb ersetzt. Nb hat ein Elektron weniger, das d_{z^2} -Band ist nur noch teilweise gefüllt und NbS_2 erweist sich als Metall mit geringer Beweglichkeit (d-Band).

Die Frage ist nun, welchem der möglichen optischen Übergänge die Fundamentalabsorption zugeordnet werden kann. Im wesentlichen werden zwei Auffassungen vertreten:

WILSON und YOFFE [1] vermuten als niedrigste optische Übergänge Anregungen von den p-artigen Bondingzuständen in die untersten non-bonding d/p-Leitungsbänder, während KASOWSKI [5],

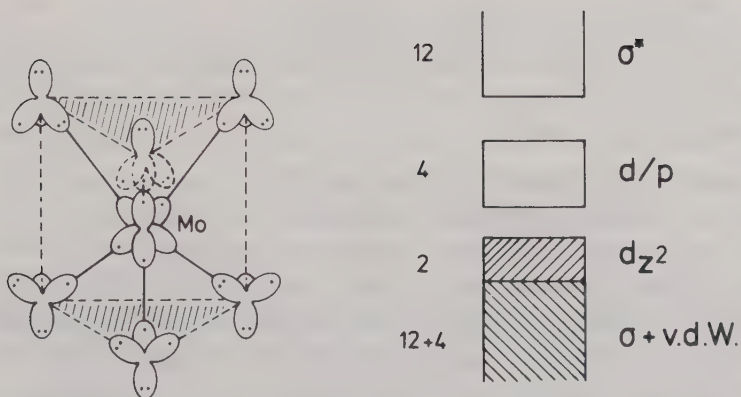


Abb.20 : Aufbau des MoS₂-Moleküls (links). Die Punkte stellen die bei der Bindung beteiligten Elektronen dar.
Einfaches Bänderschema des MoS₂ (rechts). Die schraffiert gezeichneten Bänder sind mit Elektronen gefüllt. (Beide Bilder nach WILSON und YOFFE [1].)

MATTHEISS [4] und McMENAMIN und SPICER [23] die A-, B-Excitonen Übergängen von den d_{z^2} -Valenzbändern in die d/p-Leitungsbänder zuordnen. Diesen Übergängen sprechen WILSON und YOFFE wegen der gleichen Symmetrie von Ausgangs- (d_{z^2}) und Endzustand (d/p Mo) nur eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit zu.

Im folgenden soll untersucht werden, wie weit die vorliegenden Messungen mit diesen Modellen verträglich sind. Durch Vergleich von MoS₂ und MoSe₂ soll zunächst versucht werden, die Feinstruktur im Bereich der Absorptionskante zu klären, um Kriterien für eine Zuordnung zur Bandstruktur zu finden.

4.1. Vergleich zwischen MoS_2 und MoSe_2

MoS_2 und MoSe_2 haben den gleichen Kristallaufbau. Da S und Se isoelektronisch sind, sollte die Bandstruktur beider Verbindungen ähnlich sein.

Ein Vergleich der Spektren zeigt, daß in beiden Fällen im Bereich der Fundamentalabsorptionskante zwei Excitonen A,B (Abb.5 und Abb.8) dominieren. Der Abstand zwischen A und B beträgt in MoS_2 200 meV und in MoSe_2 265 meV (Tabelle I). WILSON und YOFFE [1] vermuten, daß die Serien aus Spin-Bahnaufgespaltenen Bändern stammen und führen als Begründung an, daß der Abstand der Peaks in den Materialien mit gleichem Gitter und gleicher Elektronenkonfiguration (WS_2 , WSe_2 , MoTe_2) mit dem Molekulargewicht ansteigt.

Zwei auf diese Weise entstandene Bänder sollten sich gegenüber einer äußeren Störung ähnlich verhalten. Die Modulationsexperimente stützen eine solche Interpretation. Die relativen Druckkoeffizienten der A-, B-Excitonen in MoS_2 (Abb.11) bzw. MoSe_2 (Abb.12) weichen kaum voneinander ab. Die entsprechenden Temperaturkoeffizienten (Abb.7, Abb. 8, 9, 10) liegen ebenfalls sehr dicht beieinander. Für die Zuordnung von A und B in der Brillouinzone müssen also kritische Punkte gefunden werden, an denen der Ausgangszustand und/oder der Endzustand des Übergangs durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufspalten.

Für die Diskussion der übrigen Peaks ist zunächst das MoSe_2 besser geeignet, da sich die Strukturen nicht so überlappen, wie es bei MoS_2 zwischen A und B der Fall ist. Bei MoSe_2 liegen zwischen 2.1 und 2.3 eV zwei Peaks A' und B', deren Abstand ähnlich ist wie der von A und B (200 meV gegen 265 meV). Auch hier steigt der Abstand A'B' in den isomorphen Verbindungen mit dem Molekulargewicht an. BROMLEY und Mitarbeiter [2] nehmen an, daß die Bänder, aus denen die A'B'-Excitonen stammen, durch Interlayerwechselwirkungen aus den Bändern hervorgehen, die zu den A-B-Serien gehören.

In diesem Fall müßten alle vier Excitonen auf eine äußere Störung, die nicht direkt an den Spin ankoppelt oder speziell die Interlayerwechselwirkung beeinflusst, ähnlich reagieren. Die experimentellen Ergebnisse aus den Modulationsexperimenten an MoSe_2 lassen sich in ein solches Modell gut einordnen. Abb.21 zeigt eine Zusammenstellung aller auf MoSe_2 angewandten Verfahren (entsprechend der Abb.17 des MoS_2). Der Vergleich mit der Wellenlängenmodulation macht deutlich, daß sich alle vier Excitonenserien A, B, A', B' gegenüber Störungen durch uniaxialen Druck ($\perp c$), Temperaturänderung oder ein elektrisches Feld sehr ähnlich verhalten.

Eine Interpretation der Spektren von MoS_2 ist wesentlich schwieriger. Da die Bandstruktur von MoS_2 der von MoSe_2 ähneln muß, sollten in dieser Verbindung ebenfalls vier Excitonenserien auftreten. BEAL und Mitarbeiter [7] weisen daraufhin, daß bei steigendem Atomgewicht des Anions ($\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$) in den TX_2 -Verbindungen der Überlapp zwischen benachbarten Schichten immer besser wird, so daß die Interlayeraufspaltung wächst. Dies zeigt sich bereits sehr drastisch in der wesentlich geringeren Spaltbarkeit des MoSe_2 gegenüber dem MoS_2 . Deswegen sollte der Abstand zwischen A und A'-Exciton in MoS_2 kleiner sein als in MoSe_2 .

Untersucht man das Spektrum von MoS_2 unter diesem Aspekt, so scheint der starke Peak in Elektreflexion bei 1.987 eV das gesuchte A'-Exciton zu sein. Bisher wurden für diese Struktur allerdings zwei andere Deutungen gegeben.

BORDAS und DAVIS [16] ordnen das entsprechende Elektromodulationssignal dem Kontinuum des A-Excitons und damit der Bandkante zu. Der Vergleich mit MoSe_2 zeigt aber, daß dort in Elektreflexion kein Signal auftritt, das dieser Bandkante entsprechen könnte. Ein solcher Unterschied zwischen den beiden Materialien ist kaum verständlich.

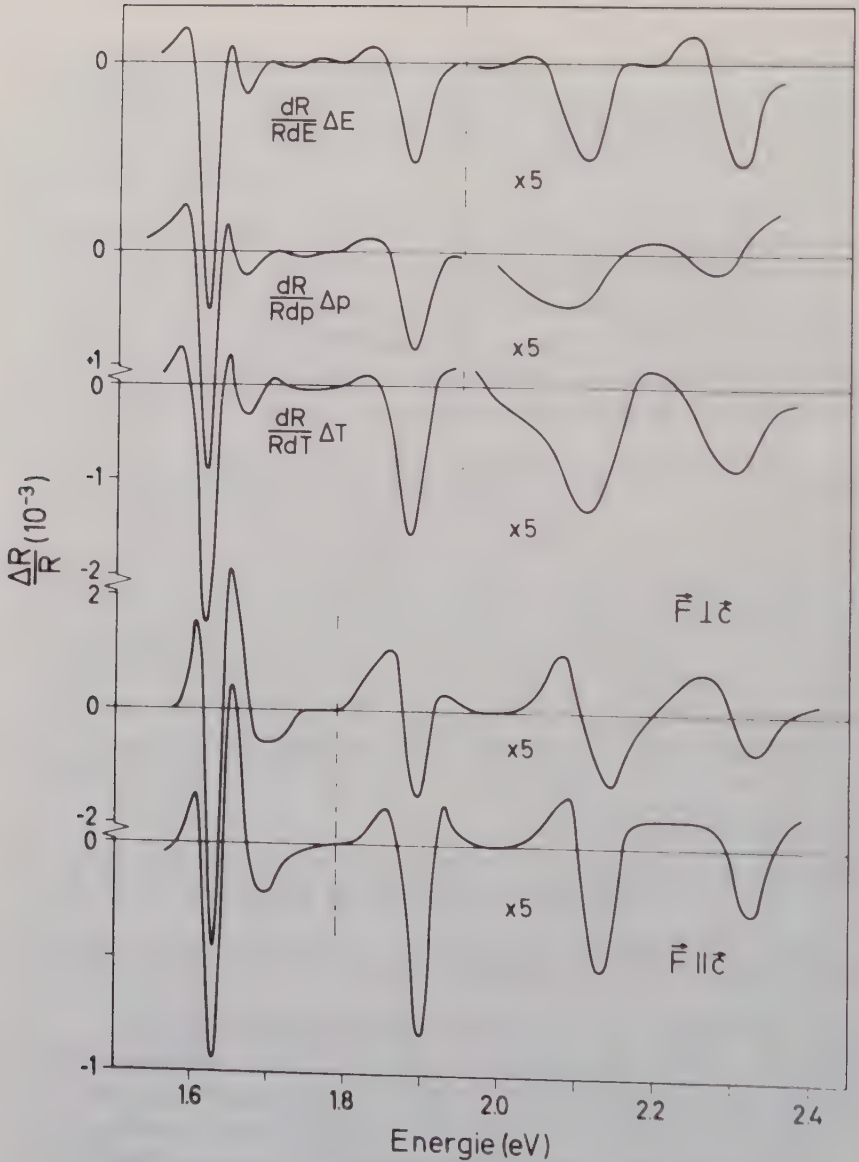


Abb.21 : Übersicht über die an MoSe₂ erhaltenen Modulationsspektren. Die Elektroreflexionssignale wurden bei 19 K aufgezeichnet, bei allen anderen Messungen betrug die Temperatur 77 K. Von oben nach unten sind Wellenlängenmodulation, Piezoreflexion, Thermoreflexion und Elektroreflexion in zwei verschiedenen Orientierungen des elektrischen Feldes aufgetragen.

Eine zweite Deutung findet sich bei LIANG und YOFFE [24] und WILSON und YOFFE [11], die schwache Strukturen oberhalb der Excitonen ("Antiresonanzpeak") einem Exciton-Phononkomplex zuschreiben. Ein solcher Komplex ist dann wahrscheinlich, wenn die Bindung innerhalb des Kristalls teils ionisch, teils kovalent ist und die Excitonenbindungsenergie mit der Energie longitudinaler optischer Phononen vergleichbar wird [24]. Beides ist in MoS_2 recht gut erfüllt, erscheint dann aber auch für MoSe_2 möglich.

Das starke Signal in Elektromodulation wäre mit dieser Erklärung durchaus verträglich. Die Ergebnisse aus Wellenlängen-, Temperatur- und eventuell Druckmodulation sprechen jedoch dagegen. Die Bindungsenergie in einem Exciton-Phononkomplex, mit einer Excitonen-Bindungsenergie von etwa 50 meV, sollte klein gegen diese 50 meV sein (ca. 10 % bis 30 % der Energie des Phonons [26,27]). In diesem Fall muß die Struktur bei relativ niedrigen Temperaturen verschwinden. Tatsächlich aber läßt sich der an sich recht schwache Peak bei 1.987 eV in Wellenlängenmodulation fast bis Zimmertemperatur verfolgen. Außerdem müßte eine solche Struktur mit kleiner Bindungsenergie empfindlich auf Temperaturänderungen reagieren und sollte in Thermoreflexion ein deutliches Signal ergeben, was aber ebenfalls nicht beobachtet wird (Abb.10). Schließlich muß man erwarten, daß uniaxialer Druck, der Phononen und Elektronen gleichermaßen beeinflusst, ebenfalls zu einer Antwort des Kristalls führt, die sich von dem reinen excitonischen Signal unterscheidet. Abb.11 zeigt auch in diesem Fall, daß der Druckkoeffizient des Peaks bei 1.987 eV dem der übrigen Strukturen gleicht. Das Piezoreflexionsspektrum gleicht dem wellenlängenmodulierten Spektrum und zeigt keinen Hinweis auf eine Dämpfung durch Verschlechtern der Resonanzbedingung zwischen Excitonen-Bindungsenergie und Phononenenergie.

Aus all diesen Gründen scheint eine Deutung der Struktur A' bei 1.987 eV als Interlayeraufspaltung am wahrscheinlichsten.

Auch dieses Exciton muß durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespalten sein. Als Partner käme der ebenfalls in Elektroreflexion sehr starke Peak bei 2.175 eV in Frage. Die Abstände AB, A'B', AA' stimmen mit den in Wellenlängenmodulation gefundenen Werten überein (Tabelle I). Auch die ungewöhnliche Stärke des Elektroreflexionssignals oberhalb der Excitonen A und B könnte dann in dem Modell von FIVAZ und MOOSER [17] gut erklärt werden. In diesem Modell werden durch die freien Ladungsträger transversale Phononen angezeigt, die (bei $F \perp c$) vor allem die Interlayer-Kopplung beeinflussen. Aufspaltungen auf Grund dieser Kopplung sollten daher besonders empfindlich reagieren.

Interessant sind in diesem Zusammenhang Wellenlängenmodulationsmessungen von FORTIN und RAGA [25] ebenfalls an MoS_2 . Diese Autoren erhielten ein ähnliches Spektrum wie in Abb.5 und vermuten ebenfalls vier Excitonenserien A, B, A', B'. Die Abstände AB und A'B' sind ähnlich den hier vorgestellten Messungen (Tabelle I). Der Abstand AA' ist allerdings wesentlich größer (110 meV gegen 60 meV). Diese Abweichung spricht für die Zuordnung der Serien, denn die Interlayerkopplung sollte empfindlich auf eventuelle Stapelfehler und Interkalationen reagieren, die bei natürlichen und synthetischen Kristallen sicher enthalten sind. Dieser Abstand AA' bzw. BB' ist aber nicht mehr mit einem Exciton-Phonon-Komplex vereinbar. Interessant wäre es, an diesen Proben Elektroreflexion zu untersuchen. Durch den geringeren Abstand AA' der hier verwendeten Kristalle werden höhere Anregungen Λ_3 , Λ_4 des A-Excitons überdeckt. Außerdem läßt sich damit die Tatsache erklären, daß in dem von WEISER [15] gemessenen Elektroreflexionsspektrum der A'-Peak bei kleinen Feldstärken aufspaltet.

Die Zuordnung des Peaks A'_2 bei 2.03 eV ist etwas problematisch. FORTIN und RAGA schrieben die in ihren Spektren entsprechende Struktur wegen Übereinstimmung mit der Lage des

B-Excitons in 3R-MoS₂ Beimischungen dieser Modifikation zu. Bei den hier vorliegenden Messungen ist allerdings der Abstand AA'₂ zu gering, um mit dieser Annahme verträglich zu sein. Wahrscheinlich entspricht A'₂ den höheren Anregungen des A'-Excitons. Bei starken elektrischen Feldern (Sandwich-Anordnung) wird er durch die rasch wachsende Verbreitung des Peaks A' überdeckt und ist daher in Elektroreflexionsspektren meist nicht zu sehen.

4.2. Vergleich mit bestehenden Bändermodellen

Für die Zuordnung der vier Excitonenserien A, B, A', B' in 2H-TX₂ können die Bandstrukturechnungen für MoS₂ von KASOWSKI [5], MATTHEISS [4], BROMLEY und Mitarbeiter [2] sowie EDMONDSON [3] herangezogen werden.

KASOWSKI verwendet für seine Rechnung eine vereinfachte Linearkombination von "muffin-tin orbitals" (LCMTO), wobei für die leeren Gitterplätze muffin-tin-Potentiale verwendet wurden, die aus den Ausläufern der Nachbarpotentiale bestehen.

MATTHEISS nimmt als Grundlage seiner Bandstrukturechnung nur die Symmetrie der Raumgruppe, die Gitterparameter und die Kristallpotentiale der neutralen Atome und wendet als Näherungsverfahren "augmented plane waves" (APW) an.

Beide Verfahren werden die grundsätzliche Lage der Bänder relativ gut beschreiben, während Einzelheiten wie etwa Aufspaltungen schlecht zu erfassen sind.

BROMLEY und Mitarbeiter sowie EDMONDSON verwenden eine modifizierte LCAO-Methode (linear combination of atomic orbitals) für eine Schicht, wobei BROMLEY und Mitarbeiter ihre zweidimensionale Rechnung an die optischen Spektren anpassen. EDMONDSON rechnet auch ein dreidimensionales Modell.

Diese beiden "tight-binding"-Rechnungen eignen sich für das Valenzband und die Aufspaltungen relativ gut, während die Leitungsbänder nicht so genau erfaßt werden.

In Abb.22 ist die Bandstruktur von KASOWSKI dargestellt, in Abb.23 die Brillouinzone des MoS_2 . Zunächst fällt auf, daß die Bänder auf Symmetrielinien senkrecht zur z-Achse (mit $\perp$ bezeichnet) stärker gekrümmt sind als parallel zur z-Achse (mit $\parallel$ bezeichnet). Dies ist auch zu erwarten, da die Wechselwirkung innerhalb einer Schicht ($\perp$) und damit auch die Dispersion wesentlich größer ist als zwischen den Schichten ($\parallel$).

Die untersten beiden doppelt entarteten Bänder entstammen der kovalenten Bindung, sind also vorwiegend s- und p-artig; die nächsten beiden Bänder entsprechen dem d_{z^2} -Zustand des Mo, der an der kovalenten Bindung nicht teilnimmt. Dies ist das oberste besetzte Band. Die nächsten vier jeweils zweifach entarteten Bänder sind die unbesetzten Mo-d/p-Bänder. Erst oberhalb dieser Zustände liegen die Antibonding-Zustände der kovalenten Bindung.

Das d_{z^2} -Band überlappt die tieferliegenden s/p-Valenzbänder, wie es die Photoemissionsmessungen von McMENAMIN und SPICER [22] nahelegen.

KASOWSKI und MATTHEISS, dessen Bandstrukturechnung ähnliche Ergebnisse liefert, ordnen die vier Excitonen A, B, A', B' Übergängen von den d_{z^2} -Bändern in die d/p-Leitungsbänder zu. KASOWSKI vermutet die A-B-Excitonen in A und die A', B'-Excitonen in H. Die Gründe für diese Zuordnung gehen aus der Arbeit nicht klar hervor. Insbesondere fehlen Angaben, warum der Autor keine Übergänge in r annimmt, obwohl auch in seinen Rechnungen dort das kleinste direkte Gap liegt.

Gegen KASOWSKIs Zuordnung der A-B-Excitonen zu Punkt A und der A', B'-Excitonen zu Punkt H sprechen mehrere Ergebnisse dieser

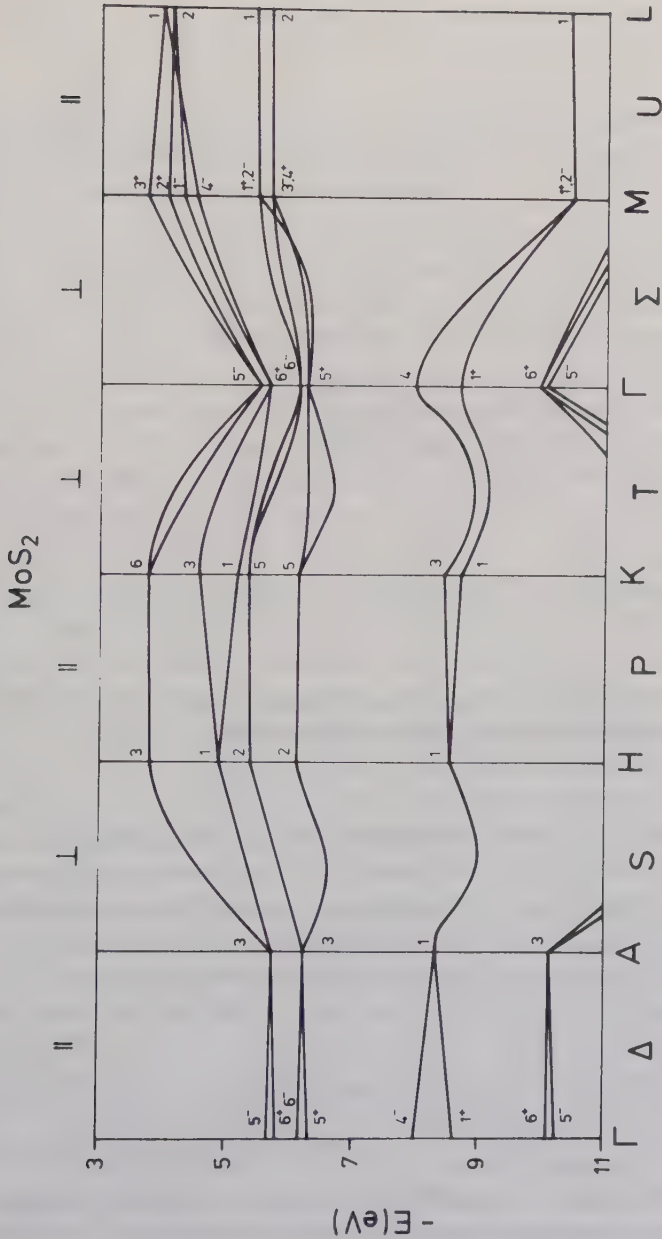


Abb.22 : Bändermodell des MoS₂ nach KASOWSKI [5]. Die Symmetrietypen der Bänder sind nach SLATER [26] bezeichnet.

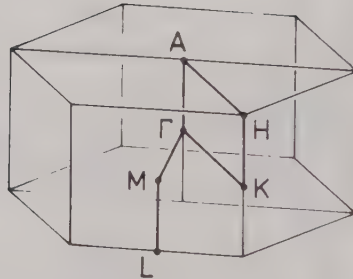


Abb.23 : Brillouinzone des MoS_2 . Das Bändermodell nach Abb.22 wurde entlang der verstärkten Linien berechnet.

Arbeit :

1. Die Bänder sind in A entartet. Bei uniaxialem Druck in der x-y-Ebene (p nicht genau parallel x oder y) müssen diese Bänder nach gruppentheoretischen Überlegungen aufspalten. Dies wird im Anhang gezeigt. Ein Vergleich zwischen Wellenlängenmodulation und Piezoreflexion zeigt aber weder bei MoS_2 noch bei MoSe_2 eine Aufspaltung des A- oder B-Excitons.
2. Sowohl in MoS_2 als auch in MoSe_2 verhält sich das ganze Spektrum im Bereich der A-, B-, A'-, B'-Excitonen bei Modulationsexperimenten starr, d.h. die Temperaturverschiebung und die Druckkoeffizienten aller Strukturen sind im Rahmen der experimentellen Genauigkeit praktisch gleich. Da zwischen A und H die Bänder relativ stark gekrümmt sind (dies ist die Richtung starke Wechselwirkungen

im Gitter), kann man eigentlich nicht erwarten, daß die Temperatur- und Druckkoeffizienten in beiden Punkten der Brillouinzone so gut übereinstimmen.

3. Im Punkt A ist nur der Endzustand A_3 des Übergangs $A_1 \rightarrow A_3$ durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespalten ($A_1 \rightarrow A_6$, $A_3 \rightarrow A_{4,5} + A_6$), während in H Ausgangs- ($H_1 \rightarrow H_8 + H_9$) und Endzustand ($H_2 \rightarrow H_{4,6} + H_8$) aufspalten (siehe Tabelle V im Anhang). Wenn nicht eine der Aufspaltungen sehr gering ist und die andere etwa der Aufspaltung in A_3 entspricht, muß der Abstand der A-, B-Excitonen deutlich von dem der A'-, B'-Excitonen abweichen. Tatsächlich differieren beide Abstände nur um etwa 20 % (siehe Tabelle I).
4. Die hohe Symmetrie des Punktes A kommt durch die Stapelweise der $2H-TX_2$ zustände (Raumgruppe D_{6h}^4 , nicht symmorph, siehe Anhang). Setzt man die Schichten zu $3R-TX_2$ (Raumgruppe C_{3v}^5 , symmorph) zusammen, so transformieren sich die Bänder entlang der k_z -Achse nach der gleichen Darstellung. Obwohl jetzt gegenüber der $2H$ -Modifikation drei Schichten in der Einheitszelle sind, verdoppelt sich die Anzahl der Bänder, da immer zwei Bänder miteinander entartet sind oder sehr dicht beieinander liegen [2]. Da die Interlayer-Kopplung nur als schwache Störung der Einzelschicht wirkt, sollten die ursprünglich in A ($2H$ -Modifikation) lokalisierten Übergänge wieder auf der k_z -Achse in $3R-TX_2$ liegen, können jetzt aber nicht mehr entarten. Die Zahl der Peaks müßte sich also mindestens verdoppeln. Experimentell werden aber in den $3R$ -Modifikationen nicht mehr Strukturen als in $2H-MX_2$ gefunden [1]. Stapelfehler, die in $2H-MoS_2$ recht häufig sind, sollten ebenfalls zu einer Aufspaltung von A führen.

Trotz dieser Argumente spricht einiges für die Bandstruktur von KASOWSKI, wenn man lediglich die Zuordnung der optischen Spektren modifiziert. In Abb.24a ist die Bandstruktur von KASOWSKI zwischen Γ und A noch einmal schematisch unter

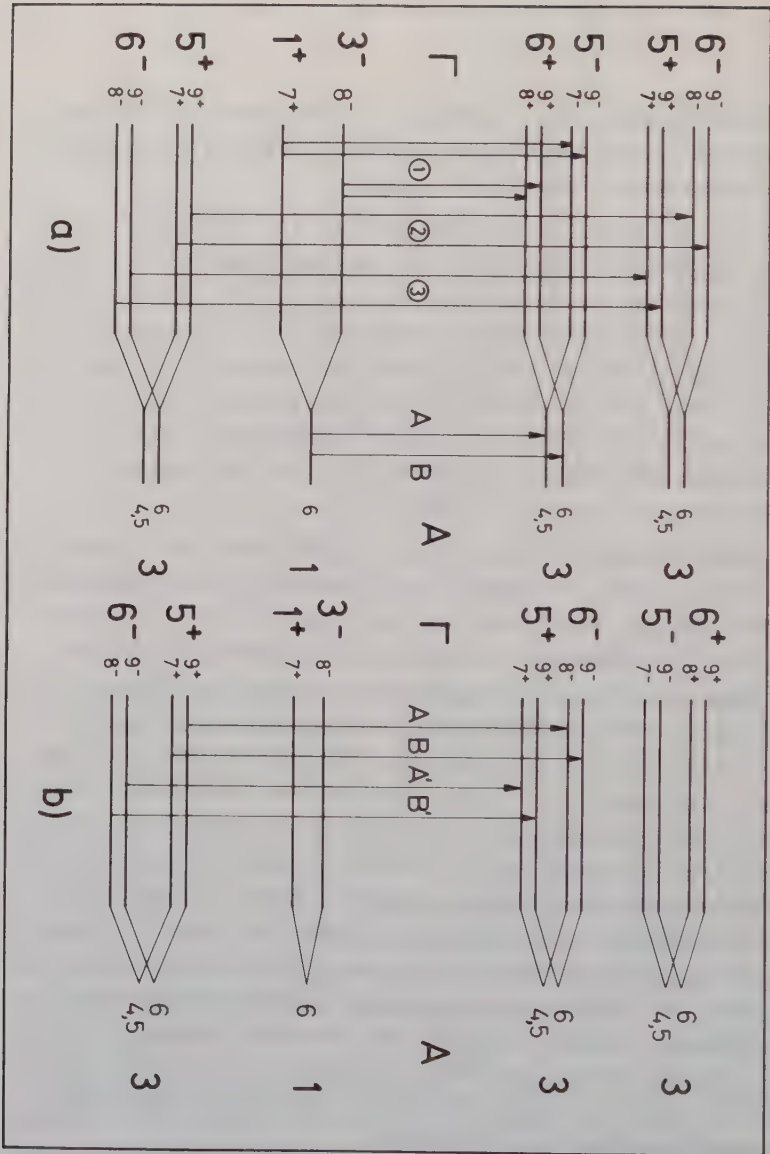


Abb.24 : Unmaßstäbliche Skizze der Termfolge in den Punkten Γ und A bei KASOWSKI [5] a) und EDMONDSON [3] b). ① ② ③ bezeichnen die Möglichkeiten für Übergänge, die sich aus den Auswahlregeln ergeben. Die Symmetrietypen der Bänder sind nach KOSTER [28,30] bezeichnet.

Berücksichtigung des Spins aufgetragen¹⁾. Die Auswahlregeln (siehe Tabelle VI im Anhang) lassen auch im Punkt Γ Übergänge von den d_{z^2} -Bändern in die d/p-Leitungsbänder zu ($3^- \rightarrow 6^+$ und $1^+ \rightarrow 5^-$ bzw. $8^- \rightarrow 8^+, 9^+$ und $7^+ \rightarrow 7^-, 9^-$). Diese Übergänge sind durch die Pfeile (1) markiert. Für eine solche Deutung sprechen:

1. Alle vier Übergänge lassen sich auf einen Übergang zurückführen, der durch Spin-Bahn-Wechselwirkung und Interlayerkopplung aufspaltet, was durch die experimentellen Ergebnisse nahegelegt wird.
2. Photoemissionsmessungen von McMENAMIN und SPICER [23] deuten daraufhin, daß bei MoS_2 zwischen Fermienergie und extrapolierte Oberkante der p-Valenzbänder bereits ein Abstand von fast 2 eV liegt, so daß Übergänge aus den p-Valenzbändern in die d/p-Leitungsbänder bereits größere Energie erfordern als die Anregungsenergie in die A-B-Excitonen. Übergänge aus dem d_{z^2} -Band erscheinen daher günstiger.
3. Im Bereich der Fundamentalabsorption liegt die Absorptionskonstante nur bei etwa 10^5 cm^{-1} , ein Wert, der auf ein relativ kleines Matrixelement schließen läßt, wie man es auch für einen Übergang erwarten kann, der zwischen zwei d-artigen Zuständen erfolgt, wovon einer bereits p-Beimischung enthält.

Eine Schwierigkeit dieser Zuordnung ist jedoch, daß sich als Interlayeraufspaltung in den Spektren die Summe der Aufspaltungen in Valenz- und Leitungsband ergibt, die bei KASOWSKI bereits $\approx 800 \text{ meV}$ für MoS_2 beträgt, während experimentell etwa 50 meV bis 100 meV (siehe Tabelle I) gefunden werden.

1) KASOWSKI [5] bezeichnet den Symmetriotyp seiner Bänder nach SLATER [26] ([27]). Die Bezeichnungsweise in Abb. 24a wurde für den Punkt Γ nach KOSTER [28] umgeschrieben. Die Darstellungen im Punkt A werden von allen Autoren gleich bezeichnet.

Eine andere Zuordnung ist in Γ nicht möglich, da die nächsten Übergänge erst aus dem tieferen p-Valenzband in ein höheres Leitungsband erfolgen können (Abb.21 durch die Pfeile 2,3 gekennzeichnet), wobei dieser Abstand bereits 4 eV beträgt¹⁾.

Die Bandstrukturechnung von MATTHEISS [4] liefert im wesentlichen die gleichen Ergebnisse. Auch hier sind in Γ im Energiebereich um 2 eV nur Übergänge von den d_{z^2} -Bändern in die d/p-Leitungsbänder möglich. Ob in diesem Fall die Interlayeraufspaltung besser beschrieben wird, läßt sich nicht entscheiden, da der Autor den Symmetriotyp der Leitungsbänder nur pauschal angibt, so daß sich keine detaillierten Auswahlregeln berechnen lassen. Das Verfahren, das KASOWSKI ebenso wie MATTHEISS zur Berechnung der Bandstruktur anwandten, läßt nicht erwarten, daß die Feinheiten wie etwa die Interlayeraufspaltung in bestimmten Punkten der Brillouinzone gut beschrieben werden. Bessere Ergebnisse für diese Aufspaltungen lassen tight-binding-Rechnungen für eine Schicht erwarten, wo die Interlayeraufspaltung getrennt behandelt wird.

Zunächst jedoch ein Überblick über die (zweidimensionale) tight-binding-Rechnungen für eine Schicht des Gitters. Ein erstes Ergebnis ist sowohl bei EDMONDSON [3] und BROMLEY und Mitarbeiter [2], deren Rechnungen ähnliche Resultate liefern (Abb.24b), daß die Reihenfolge der d/p-Leitungsbänder gegenüber KASOWSKI vertauscht wird. Aus diesem Grund sind in beiden Fällen im Punkt Γ Übergänge aus den d_{z^2} -Bändern in die unteren vier Leitungsbänder nicht möglich. Bei BROMLEY und Mitarbeiter ergeben sich für die A-,B-Excitonen die richtigen Werte, die allerdings bei der Anpassung verwendet wurden, während die Interlayeraufspaltung mit etwa 337 meV zu groß ist. Bei EDMONDSON liegt die Interlayeraufspaltung mit etwa

1) Elektroreflexionsmessungen von WEISER [15] zeigten bei etwa 2.6 eV, 2.7 eV, 2.77 und 2.9 eV eine vierfache Struktur, die solchen Übergängen entsprechen könnte.

110 meV in einem Bereich, der durchaus mit dem Experiment verträglich ist, während die Energie der A-,B-Excitonen mit etwa 1.5 eV zu niedrig liegt.

Beiden Modellen ist gemeinsam, daß sich die Interlayeraufspaltung als Differenz der Aufspaltungen in Valenz- und Leitungsband ergibt.

Allerdings lassen die Photoemissionsmessungen von McMENAMIN und SPICER [23] nur dann Übergänge zwischen den tieferliegenden p-Bändern und dem untersten Leitungsband zu, wenn die p-Bänder die d_{z^2} -Bänder sehr stark überlappen. Außerdem haben diese Bändermodelle gegenüber der Rechnung von KASOWSKI noch einige Nachteile:

1. Die kleine Absorptionskonstante von etwa 10^{-5} cm^{-1} im Bereich der Fundamentalabsorption läßt sich bei KASOWSKI zwangloser erklären.
2. Die Symmetrie der Envelope-Funktion des Excitons sollte bei höheren Anregungsstufen eine starke Streuung in das d_{z^2} -Band erlauben. Tatsächlich werden höhere Anregungen aber gefunden (z.B. [29,25]). Die Excitonen sind sehr stabil.

Alle diese Zuordnungen im Punkt Γ sind prinzipiell mit den Modulationsexperimenten verträglich. Auch das gleichartige Verhalten dieser Bänder in diesen Experimenten überrascht nicht, da sie durch Interlayerkopplung (Γ_5^- , Γ_6^+) und Spin-Bahn-Aufspaltung ($\Gamma_5^- \rightarrow \Gamma_9^- + \Gamma_7^-$ und $\Gamma_6^+ \rightarrow \Gamma_9^+ + \Gamma_8^+$) aus einem Band hervorgegangen sind. Keines dieser Bänder kann weiter aufspalten, denn die Inversionssymmetrie fordert mindestens zweifach entartete Bänder [31]. Geht man in diesem Modell von 2H-TX_2 nach 3R-TX_2 , so ändert sich die Bandstruktur im Punkt Γ nur geringfügig.

Die Darstellungen Γ_5^+ und Γ_6^- bzw. Γ_1^+ und Γ_3^- in 2H-TX_2 werden durch die Darstellung Γ_3 bzw. Γ_1 der Punktgruppe C_{3v}

ersetzt [28], wobei Γ_3 durch Spin-Bahn-Wechselwirkung in Γ_4 und $\Gamma_{5,6}$ aufspaltet. Bei dieser Zuordnung erklärt sich zwanglos, warum sich die Absorptions- und Reflexionsspektren der 2H- und 3R-Modifikationen so sehr ähneln [1]. Auch bei KASOWSKI würde sich diese Ähnlichkeit ergeben, wenn man die A-,B-Excitonen nicht dem Punkt A, sondern dem Punkt Γ zuordnet. Die Auswahlregeln lassen zwar in 3R-TX₂ Übergänge von allen Leitungs- in alle Valenzbänder zu. Da die Interlayerkopplung aber schwach ist, kann man annehmen, daß die Matrixelemente von Übergängen zwischen verschiedenen Partnern der Interlayeraufspaltung klein sind, so daß keine weiteren Peaks auftreten. Die Interlayeraufspaltung in 3R-TX₂ sollte geringer sein als in 2H-MX₂, da die d/p-Wechselwirkung zwischen den Schichten in 3R-MX₂ nur halb so groß ist [2]. Der Abstand AA' müßte in der 3R-Modifikation also kleiner werden. Dies wird andeutungsweise an MoSe₂ beobachtet, wo der Abstand AA' etwa 500 meV (2H) bzw. 480 meV (3H) beträgt, wobei nicht ganz sicher ist, ob die 3H-Modifikation wirklich rein vorlag [1].

In Tabelle I sind die experimentell bestimmten Energien für die vier Excitonen in MoS₂ und MoSe₂ mit den daraus resultierenden Spin-Bahn-Aufspaltungen und Interlayeraufspaltungen zusammengestellt. Zum Vergleich sind noch weitere TX₂-Verbindungen aufgeführt.

Die Spin-Bahn-Aufspaltung (A,B bzw. A',B') steigt von etwa 200 meV bei 2H-MoS₂ mit dem Molekulargewicht bis etwa 480 meV bei 2H-WSe₂ an. Gleichzeitig erhöht sich die Interlayeraufspaltung (AA',BB') von 60 meV bis 560 meV. Bei den 3R-Modifikationen liegen die Spin-Bahn-Aufspaltungen unter den Werten der jeweiligen 2H-Modifikation, während die A'-,B'-Excitonen meist nicht beobachtet werden. Die kleine Interlayeraufspaltung von etwa 60 meV bei 2H-MoS₂ paßt recht gut zu den übrigen Daten, ebenso wie die Spin-Bahn-Aufspaltung von etwa 200 meV, da MoS₂ das kleinste Molekulargewicht aller TX₂-Verbindungen hat und am leichtesten spaltbar ist.

Tabelle I

Vergleich der Spin-Bahn- und Interlayeraufspaltungen
verschiedener TX₂-Verbindungen

Material	Herkunft der Spektren	A ₁	B	A'	B'	AA'	BB'	AB	A'B'
2H-MoS ₂	WlMod.	1.929	2.129	1.987	2.210	0.58	0.81	.200	.223
2H-MoS ₂	El.Refl. [15]	1.918	2.110	1.980	2.174	0.62	0.64	.192	.194
2H-MoS ₂	WlMod. [25]	1.926	2.136	2.037	2.247	.111	.111	.210	.210
3R-MoS ₂	Abs. [7]	1.908	2.057	-	-	-	-	.149	-
2H-MoSe ₂	WlMod.	1.615	1.880	2.10	2.30	.485	.420	.265	.200
2H-MoSe ₂	Abs. [7]	1.598	1.864	2.122	2.320	.524	.456	.266	.198
3R-MoSe ₂	Abs. [1]	1.592	1.8213	2.069	2.280	.477	.549	.229	.211
3R-WSe ₂	Abs. [1]	2.036	2.485	-	-	-	-	.422	-
2H-WSe ₂	Abs. [1]	1.694	2.174	2.260	2.625	.566	.451	.480	.365
2H(α)MoTe ₂	Abs. [1]	1.120	1.431	1.790	2.046	.670	.615	.311	.256

A, B und A'B' : Spin-Bahn-Aufspaltung

AA' und BB' : Interlayer-Aufspaltung

Alle Energien in eV

Die experimentell ermittelten Werte lassen sich, wie die vorangegangene Diskussion ergeben hat, am besten mit der Bandstrukturrechnung von KASOWSKI erklären, wenn man die Übergänge im Punkt Γ von den d_{z2} -Bändern in die d/p-Leitungsbänder annimmt. Der Mittelpunkt der Brillouinzone hat bei KASOWSKI den geringsten Bandabstand, die Druckexperimente und Auswahlregeln sprechen ebenfalls für diesen Punkt.

Von den übrigen Symmetriepunkten fällt A aus, da er unter uniaxialem Druck aufspalten müßte (siehe Anhang). Das gleiche Argument wie für A gilt auch für M und L. Dort treten (mit Spin) ebenfalls vierdimensionale Darstellungen auf, die bei Symmetrierniedrigung zerfallen müssen. Im Punkt H sind zwar vier zweidimensionale Bänder (mit Spin) vorhanden (die nicht mehr weiter aufspalten), die Auswahlregeln lassen aber nur insgesamt zwei Übergänge zu. Nur im Punkt K sind vier Bänder möglich, bei denen auch die Auswahlregeln eine vierfache Struktur zulassen. Allerdings ist dort die Energielücke in allen Bandstrukturrechnungen größer als im Punkt Γ .

Anhand der Bandstrukturrechnung von KASOWSKI und Tabelle I sollen die Spektren abschließend zugeordnet werden. Als Grundlage dient Abb.24a.

Die vier bei (1) eingetragenen Pfeile sollen den Excitonen A, B, A', B' entsprechen. Die Reihenfolge der Bänder Γ_6^+ und Γ_5^+ , die die Interlayeraufspaltung beschreiben, sowie der daraus durch Spin-Bahn-Wechselwirkung entstandenen Bänder Γ_8^+ , Γ_9^+ bzw. Γ_7^- , Γ_9^- ist nicht unbedingt zwingend. Aus diesem Grund lassen sich die Excitonenserien nicht detaillierter zuordnen. Für die in Abb.24a angegebene Termfolge würden die A-,B-Excitonen Übergängen von Γ_3^- nach Γ_6^+ und die A'-, B'-Excitonen Übergängen von Γ_1^+ nach Γ_5^- entsprechen.

Die Reihenfolge der Bänder Γ_5^- und Γ_6^+ zu vertauschen, erscheint nicht unvernünftig. Die tight-binding-Rechnung von

EDMONDSON in Abb.24b liefert für entsprechende Bänder mit dem gleichen Symmetriotyp gerade diese Termfolge. In diesem Fall würde die Interlayeraufspaltung der optischen Spektren als Differenz der Aufspaltungen in Valenz- und Leitungsband erscheinen, was zu dem kleinen experimentell gefundenen Wert von ca. 60 meV für MoS_2 (Tabelle I) besser passen würde.

Als Abstand A,B erscheint die Spin-Bahn-Aufspaltung von Γ_6^+ (bzw. Γ_5^-), als Abstand A',B' die Aufspaltung von Γ_5^- (bzw. Γ_6^+). Da beide Bänder zu verschiedenen Symmetriotypen gehören, können die Spin-Bahn-Aufspaltungen voneinander abweichen, wie es z.B. bei MoSe_2 experimentell gefunden wird (Tabelle I), wo die Abstände A,B und A',B' unterschiedlich sind.

Damit weichen zwangsläufig auch die Abstände AA' und BB' voneinander ab. Außerdem besteht noch die Möglichkeit, daß Spin-Bahn-Aufspaltung und Interlayerkopplung wechselwirken, zumal beide bei ähnlichen Energien liegen.

Zur genauen Klärung dieser Feinheiten sind weitere Bandstrukturrechnungen erforderlich.

5. Anhang

Im Verlauf dieser Arbeit traten mehrere gruppentheoretische Probleme auf:

1. In den diskutierten Bandstrukturrechnungen [2,3,4,5] wurden jeweils unterschiedliche Bezeichnungsweisen für den Symmetriotyp der Bänder verwendet. Um einen Vergleich in den Punkten Γ und A der Brillouinzone (Abb.23) zu ermöglichen, mußten Vergleichstabellen erstellt werden (Tabelle IV). Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde die Bezeichnungsweise von KOSTER [28,30] übernommen.
2. Die Spin-Bahn-Aufspaltung der Bänder spielt für die Zuordnung der optischen Übergänge in MoS_2 und MoSe_2 eine wichtige Rolle. Die von ELLIOTT [31] angegebenen Aufspaltungen wurden für die Punkte Γ und A ebenfalls noch einmal nachgerechnet.
3. Die optischen Auswahlregeln in den Punkten Γ und A sind ein wichtiges Hilfsmittel bei der Diskussion der verschiedenen Bändermodelle. Die von CORNWELL [32] tabellierten Auswahlregeln wurden für diese Punkte überprüft.
4. Für die Interpretation der Piezoreflexionsmessungen muß das Verhalten der Bänder in Γ und A unter uniaxialen schiefwinkligem Druck in der x,y-Ebene analysiert werden.

Aus diesen Gründen erscheint es zweckmäßig, die gruppentheoretischen Eigenschaften des TX_2 -Gitters noch einmal geschlossen zusammenzustellen.

5.1. Charaktertafeln für MoS_2 und MoSe_2

Die 2H-Modifikationen von MoS_2 und MoSe_2 gehören zu der nicht-symmorphen Raumgruppe D_{6h}^4 , d.h. zu den Symmetricoperationen des Gitters zählen außer Drehungen und Spiegelungen auch nichtprimitive Translationen, also Verschiebungen, die nicht

mit ganzzahligen Vielfachen der Basisvektoren zu erreichen sind.

Dies führt bei Aufstellung der Charaktertafel zu Schwierigkeiten, da man nicht, wie bei symmorphen Raumgruppen, die Symmetrioperationen der Punktgruppe (Drehungen und Spiegelungen) vollständig von der Translationssymmetrie des Kristalls abspalten kann.

Trotz dieser Komplikationen müssen alle Symmetrieelemente der Punktgruppe enthalten sein, wenn auch teilweise in Verbindung mit nichtprimitiven Translationen.

Die volle Punktgruppe D_{6h} erlaubt (ohne Spin) folgende Symmetrioperationen (vgl. Abb.25):

E	Identität
C_2	Drehung um 180° um die z-Achse
$2C_3$	Drehung um $\pm 120^\circ$ um die z-Achse
$2C_6$	Drehung um $\pm 60^\circ$ um die z-Achse

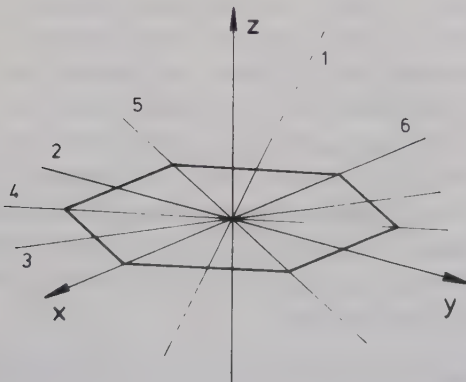


Abb.25 : Definition der Symmetrieachsen für hexagonale Systeme.

$3C_2'$	Drehung um 180° um die Achsen 1,2,3
$3C_2''$	Drehung um 180° um die Achsen 4,5,6
I	Inversion
σ_h	Spiegelung an der x-y-Ebene
$2S_6$	Drehung um $\pm 60^\circ$ um die z-Achse und Spiegelung an der x-y-Ebene
$2S_3$	Drehung um $\pm 120^\circ$ um die z-Achse und Spiegelung an der x-y-Ebene
$3\sigma_v$	Spiegelung an einer Ebene aus z-Achse und den Richtungen 1,2,3
$3\sigma_d$	Spiegelung an einer Ebene aus z-Achse und den Richtungen 4,5,6

d.h. 24 Elemente in 12 Klassen. Mit nichtprimitiven Translationen sind die Elemente C_2, C_6, C_2' (nur bei Berücksichtigung des Spins), C_2'' , I, S_6 und σ_d verbunden. Die Bezeichnungen anderer Autoren für die Symmetrieelemente der Punktgruppe sind in Tabelle II zusammengestellt.

In der Brillouinzone können zwei Punkte durch die Gruppe D_{6h}^4 dargestellt werden: Γ und A. Da im Punkt Γ wegen $k=0$ der translatorische Anteil der Blochfunktion wegfällt, werden die Symmetrieeigenschaften von Γ trotz nichtprimitiver Translationen durch die Punktgruppe D_{6h} beschrieben, d.h. in der Charaktertafel der Raumgruppe D_{6h}^4 werden die Charaktere der Punktgruppe D_{6h} enthalten sein. Diese ist in den Tafeln meist nicht mit angegeben. Tabelliert wird häufig nur der wesentliche Teil der Charaktertafel (essential part), der bei D_{6h}^4 die Darstellungen A_1-A_6 umfaßt. Häufig werden auch noch die letzten 5 Klassen weggelassen.

Zur Berechnung der Auswahlregeln und der Spin-Bahn-Aufspaltungen ist allerdings die komplette Charaktertafel mit Berücksichtigung des Spins erforderlich. Sie wurde daher aus mehreren Arbeiten zusammengestellt (Tabelle III) und gilt für die Punkte Γ und A, die beide der Raumgruppe D_{6h}^4 angehören.

Tabelle II

Bezeichnungsweisen der Symmetrieelemente

KOSTER [28]	HERRING [33]	SLATER [26]	BASSANI [37]
E	ϵ	X_0	E
C_6, C_6^{-1}	δ_6, δ_6^{-1}	$X_{\pm 1}$	$I\sigma_h C_6^4, I\sigma_h C_6^2$
C_3, C_3^{-1}	δ_3, δ_3^{-1}	$X_{\pm 2}$	C_6^2, C_6^4
C_2	δ_2	X_3	$I\sigma_h$
σ_v	ρ_i'	$Y_{0, \pm 2}$	$\sigma_h C_y$
σ_d	ρ_i''	$Y_{\pm 1, 3}$	IC_y
σ_h	ρ	X_0'	σ_h
S_6, S_6^{-1}	σ_6, σ_6^{-1}	$X_{\pm 1}'$	IC_6^4, IC_6^2
S_3, S_3^{-1}	σ_3, σ_3^{-1}	$X_{\pm 2}'$	$\sigma_h, C_6^2, \sigma_h C_6^4$
I	i	X_3'	I
C_2'	δ_{2i}''	$Y_{0, \pm 2}'$	C_y
C_2''	δ_{2i}'	$Y_{\pm 1, 3}'$	$I\sigma_h C_y$

Von HERRING [33] und ELLIOTT [31] wurden die 96 Symmetrieelemente und ihre Einteilung in 24 Klassen übernommen. t_1 ist eine Translation um einen primitiven Vektor in z-Richtung, τ ein nichtprimitiver Vektor von einem Atom zu seinem nächsten Nachbarn in der folgenden Atomlage [33].

Die letzten 5 Klassen beschreiben Operationen, die notwendig sind, um die Gruppe zu vervollständigen, sich aber nur auf Wellenfunktionen im Punkt A auswirken. Die Drehspiegelungen dieser Elemente treten in Kombinationen mit anderen Translationen noch einmal auf, wobei die Charaktere für den Punkt Γ ($k=0$) in beiden Fällen gleich sind, während sich für den Punkt A das Vorzeichen ändert (dies läßt sich einfach mit einer Blochwelle mit $k=0$ bzw. $k=\pi/c$ zeigen)¹⁾.

Die Anordnung der 24 Klassen wurde von KOSTER übernommen, ebenso die Bezeichnungsweise für die Darstellungen $\Gamma_1^+ - \Gamma_6^-$. Die Charaktere dieser Darstellungen, ausgenommen der letzten 5 Klassen, entsprechen denen der Punktgruppe D_{6h} und wurden der Tafel von KOSTER [28] entnommen. Die Charaktere für die letzten 5 Klassen der Darstellungen $\Gamma_1^+ \dots \Gamma_6^-$ stammen von JONES [34], die Darstellungen und Bezeichnungsweisen A_1-A_3 sind von HERRING, A_4-A_6 von ELLIOTT übernommen worden. Die fehlenden Matricelemente der letzten 5 Klassen der Darstellungen $\Gamma_7^+ \dots \Gamma_9^-$ wurden zunächst "geraten". Die fertige Charaktertafel wurde schließlich mit Hilfe folgender Relationen auf ihre Richtigkeit überprüft (siehe z.B. MADELUNG [35]):

1. Die Zahl der Klassen ist gleich der Anzahl der Darstellungen
2. Die Summe der Quadrate der Dimensionen n_α der irreduziblen

1) An dieser Stelle wird der Unterschied zwischen symmorphen und nichtsymmorphen Raumgruppen deutlich. Bei symmorphen Raumgruppen werden alle Translationen abgespalten, so daß bei Symmetrieeoperationen der translatorische Anteil der Wellenfunktion $\exp(ikr)$ nicht mehr betrachtet werden muß.

Darstellungen ist gleich der Ordnung g (Anzahl der Elemente) der Gruppe.

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha}^2 = g$$

3. Für eine einzelne irreduzible Darstellung muß die Summe über die Quadrate der Beträge der einzelnen Charaktere χ_{α} jeweils multipliziert mit der Anzahl h_k der Elemente in der Klasse, die Ordnung g der Gruppe ergeben.

$$\sum_k h_k |\chi_{\alpha}(C_k)|^2 = g$$

4. Die Spalten der Charaktertafel sind orthogonal. Die Zeilen, nach Multiplikation der einzelnen Produkte mit der Anzahl der Elemente der betreffenden Klasse, sind ebenfalls orthogonal.

Die Gruppe D_{6h} läßt sich unter anderem als direktes Produkt aus D_6 und der Inversion ($D_6 \times I$) oder als ($D_6 \times \sigma_h$), einer Spiegelung an der x - y -Ebene darstellen [28]. Je nachdem, welche dieser Möglichkeiten gewählt wird, ergeben sich andere Bezeichnungsweisen der Darstellungen.

Eine Umrechnungstabelle läßt sich erstellen, wenn man die Charaktertafeln aus verschiedenen Arbeiten so umordnet, daß die Reihenfolge der einzelnen Klassen übereinstimmt und dann die Zeilen (und damit die Darstellungen) miteinander vergleicht. Das Ergebnis für den Punkt Γ ist in Tabelle IV zusammengestellt. Im Punkt A stimmen die Bezeichnungsweisen aller Autoren miteinander überein.

Die Darstellungen $\Gamma_1^+ - \Gamma_6^-$ sowie $A_1 - A_3$ berücksichtigen keinen Spin, die Darstellungen $\Gamma_7^+ - \Gamma_9^-$ bzw. $A_4 - A_6$ beschreiben Teilchen mit Spin. Wellenfunktionen, die den Spin mitberücksichtigen, lassen sich aus dem Produkt einer "normalen" Wellenfunktion mit der Spinfunktion zusammensetzen, d.h. die Symmetrieeigenschaften solcher Teilchen ergeben sich aus dem direkten Produkt:

Darstellung des Teilchens ohne Spin x Darstellung des Spins

Die Transformationseigenschaften der Spinfunktion lassen sich folgendermaßen berechnen:

Der Charakter einer Drehung um den Winkel ϕ für ein Teilchen, das sich nach dem Drehimpuls J klassifizieren läßt, beträgt nach TINKHAM [36]:

$$\chi(\phi) = \frac{\sin(J + 1/2)\phi}{\sin(\phi/2)} \quad (5.1.1)$$

oder bei Drehimpuls $1/2$

$$\chi(\phi) = \frac{\sin \phi}{\sin(\phi/2)} = 2\cos(\phi/2) \quad (5.1.2)$$

Damit läßt sich die Darstellung der Spinfunktion berechnen (auch für Elemente mit Inversion, da der Drehimpuls ein axialer Vektor ist) und als Darstellung Γ_7^+ der Charaktertafel identifizieren.

Als Spin-Bahn-Aufspaltung ergibt sich damit z.B.:

$$A_3 \times \Gamma_7^+ = A_4 + A_5 + A_6 \quad \text{d.h. } A_3 \text{ spaltet auf}$$

$$\Gamma_1^+ \times \Gamma_7^+ = \Gamma_7^+ \quad \text{d.h. } \Gamma_1^+ \text{ spaltet nicht auf.}$$

Einige dieser Darstellungen können noch zeitumkehrentartet sein. Dies läßt sich durch einen Test von HERRING [38] feststellen.

Die Tabelle der Spin-Bahn-Aufspaltungen, die nach diesem Verfahren gewonnen wurde (Tabelle V), stimmt mit der von ELLIOTT [31] angegebenen überein, sofern man die Darstellungen Γ_5 und Γ_6 gegenüber HERRING vertauscht, d.h. die Bezeichnungsweise von KOSTER [28] übernimmt.

Tabelle IV

Bezeichnungsweisen der Darstellungen im Punkt r

KOSTER [28]	JONES [34] SLATER[26]	HERRING [33]	BASSANI [37]
1 ⁺	1 ⁺	1 ⁺	1g ⁺
2 ⁺	2 ⁺	2 ⁺	2g ⁺
3 ⁺	4 ⁺	3 ⁺	1g ⁻
4 ⁺	3 ⁺	4 ⁺	2g ⁻
5 ⁺	6 ⁺	6 ⁺	3g ⁻
6 ⁺	5 ⁺	5 ⁺	3g ⁺
1 ⁻	1 ⁻	1 ⁻	1u ⁻
2 ⁻	2 ⁻	2 ⁻	2u ⁻
3 ⁻	4 ⁻	3 ⁻	1u ⁺
4 ⁻	3 ⁻	4 ⁻	2u ⁺
5 ⁻	6 ⁻	6 ⁻	3u ⁺
6 ⁻	5 ⁻	5 ⁻	3u ⁻
7 ⁺			4g
8 ⁺			5g
9 ⁺			6g
7 ⁻			5u
8 ⁻			4u
9 ⁻			6u

Tabelle V

Tabelle der Spin-Bahn-Aufspaltungen in einigen Symmetriepunkten nach ELLIOTT [31].

Die Dimensionen der Darstellungen sind in Klammern angegeben.

Γ_i	Γ_1^+ (1)	Γ_2^+ (1)	Γ_3^+ (1)	Γ_4^+ (1)	Γ_5^+ (2)	Γ_6^+ (2)
$\Gamma_i \times D_{\frac{1}{2}}$	Γ_7^+ (2)	Γ_7^+ (2)	Γ_8^+ (2)	Γ_8^+ (2)	$\Gamma_7^+ + \Gamma_8^+$ (2) (2)	$\Gamma_8^+ + \Gamma_9^+$ (2) (2)
A_i	$A_1(2)$		$A_2(2)$			$A_3(4)$
$A_i \times D_{\frac{1}{2}}$	$A_6(4)$		$A_6(4)$		$A_4(2) + A_5(2) + A_6(4)$	
$A_{4,5}$ sind zeitumkehrentartet						
L_i	$L_1(2)$			$L_2(2)$		
$L_i \times D_{\frac{1}{2}}$	$L_3(2) + L_4(2)$			$L_3(2) + L_4(2)$		
$L_{3,4}$ sind zeitumkehrentartet						
H_i	$H_1(2)$			$H_2(2)$		$H_3(2)$
$H_i \times D_{\frac{1}{2}}$	$H_8(2) + H_9(2)$			$H_4(1) + H_6(1) + H_8(2)$		$H_5(1) + H_7(1) + H_9(2)$
$H_{4,6}$ und $H_{5,7}$ sind zeitumkehrentartet						

5.2. Optische Auswahlregeln

Die Bestimmung der Auswahlregeln erfolgte nach TINKHAM [36]. Man muß zunächst die Symmetrie des Störoperators, in diesem Falle des elektrischen Dipolmomentes, ermitteln. Der Operator

$e \cdot \vec{r}$ ist ein polarer Vektor und transformiert sich wie das Koordinatensystem. Für eine Drehung um die z-Achse mit dem Winkel ϕ hat die Drehmatrix die Form

$$\begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi & 0 \\ \sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.2.1)$$

Als Spur dieser Matrix ergibt sich

$$\chi(\phi) = 1 + 2 \cos\phi \quad (5.2.2)$$

Drehungen um andere Achsen werden durch Matrizen beschrieben, die durch unitäre Transformationen aus der Drehmatrix für die z-Achse abgeleitet werden können. Da sich bei diesen Transformationen die Spur einer Matrix nicht ändert, gilt Gleichung (5.2.2) für Drehungen um alle Achsen.

Drehspiegelungen lassen sich aus einer Kombination von Drehung und Inversion zusammensetzen. Die entsprechende Matrix (Drehung um die z-Achse und Inversion) hat die Form:

$$\begin{pmatrix} -\cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & -\cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.2.3)$$

Als Spur ergibt sich

$$\chi(\phi) = -(1 + 2 \cos\phi) \quad (5.2.4)$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen läßt sich die Darstellung des Operators für das Dipolmoment aufstellen. Das Ergebnis ist unter der Charaktertafel für die Raumgruppe O_h^4 eingetragen (Tabelle III). Dabei ist zu beachten, daß die Operation S_6 (60° -Drehung um die z-Achse mit anschließender Spiegelung an der x-y-Ebene) einer Drehung um 120° mit nachfolgender Inversion entspricht, ($C_3^{-1} \times I$ mit Charakter 0), während zu S_3 der Charakter -2 gehört ($C_6^{-1} \times I$).

Die Darstellung ist dreidimensional und muß zerfallen, da eine solche Dimension in der Charaktertafel nicht vorkommt. Als irreduzible Komponenten lassen sich die Darstellungen Γ_2^- und Γ_5^- identifizieren.

Die Darstellung Γ_2^- transformiert sich wie die z-Achse, d.h. alle Operationen, die die z-Achse unverändert lassen, haben den Charakter 1, während Operationen, die das Vorzeichen der z-Achse verändern, den Charakter -1 haben.

Die eindimensionale Darstellung Γ_2^- gilt also für Licht, das in z-Richtung polarisiert ist, während die zweidimensionale Darstellung Γ_5^- die Symmetrie des Dipolmomentoperators in einer beliebigen Richtung innerhalb der x-y-Ebene beschreibt.

Zum Auffinden der Auswahlregeln berechnet man das direkte Produkt der Darstellungen:

Ausgangszustand x Störoperator x Endzustand

Wenn in diesem Produkt die triviale Darstellung Γ_1^+ enthalten ist, wird der Übergang symmetrieeerlaubt, sonst ist er verboten.

Beispiel: Sind die Übergänge $A_1 \rightarrow A_3$ bzw. $A_1 \rightarrow A_2$ für Licht erlaubt, das in x,y-Richtung polarisiert ist ?

$$A_1 \times \Gamma_5^- \times A_3 = (A_1 \times \Gamma_5^-) \times A_3 = A_3 \times A_3 = \Gamma_1^+ + \dots \Gamma_6^-$$

Da Γ_1^+ enthalten ist, wird der Übergang symmetrieeerlaubt.

$$A_1 \times \Gamma_5^- \times A_2 = A_3 \times A_2 = \Gamma_5^+ + \Gamma_6^+ + \Gamma_5^- + \Gamma_6^-$$

Γ_1^+ ist nicht enthalten, der Übergang ist verboten.

Die Auswahlregeln bei Berücksichtigung des Spins werden ebenfalls mit den Darstellungen 5^- und 2^- berechnet, da Photonen Teilchen mit Spin 1 sind. Dies führt beispielsweise dazu (siehe Gleichung 5.1.2), daß die Operationen E und $\bar{E}$ zu den gleichen Charakteren führen, wie es bei den Darstellungen

ohne Berücksichtigung des Spins gerade der Fall ist.

In Tabelle VI sind die optischen Auswahlregeln nach CORNWELL [32] für verschiedene Punkte der Brillouinzone zusammengestellt. Dabei wurden die Darstellungen Γ_5 und Γ_6 vertauscht, um die Darstellungsweise von KOSTER [28] zu erhalten. In dieser Form stimmen die Auswahlregeln für die Punkte Γ und A mit den Ergebnissen überein, die aus der Charaktertafel (Tabelle III) direkt gewonnen wurden.

Die Auswahlregeln für die übrigen Punkte wurden ohne Nachprüfung übernommen.

5.3. Druckaufspaltung der Bänder im Punkt A

Der Punkt A liegt im Zentrum einer Schraubbewegung. Diese ausgezeichnete Lage ist für die hohe Entartung des Punktes A verantwortlich. Die Bänder können dort vierfach entartet sein (Darstellungen A_3 bzw. A_6).

Erstaunlicherweise kann die Symmetrieentartung in diesem Punkt nicht einfach durch uniaxialen Druck in x- oder y-Richtung (bzw. in einer der Richtungen 1-6 der Abb.25), sondern nur durch "schiefwinkligen" Druck parallel zu der x-y-Ebene aufgehoben werden, wie die folgende Analyse zeigt:

Zunächst kann man versuchen, das Problem durch eine einfache Dimensionsüberlegung zu lösen. Die Quadrate der Dimensionen der Darstellungen $\Gamma_1^+ \dots \Gamma_6^-$ in Tabelle III ohne Berücksichtigung des Spins ergeben $8 \cdot 1^2 + 4 \cdot 2^2 = 24$, im Punkt A die Darstellungen A_1-A_3 $2^2 + 2^2 + 4^2 = 24$, d.h. für eine Dimensionsbetrachtung im Punkt A kann man formal auf die 24 Operationen der Punktgruppe zurückgreifen.

Drückt man nun uniaxial in x- oder y-Richtung, so bleibt von D_{6h} nur noch die Punktgruppe D_{2h} mit folgenden Elementen übrig:

Tabelle VI

Optische Auswahlregeln nach CORNWELL [32]

(Darstellungen Γ_5 und Γ_6 nach KOSTER [28])

Die Buchstaben bezeichnen die Polarisationsrichtung des Lichts, für die Übergänge erlaubt sind.

	Γ_1^+	Γ_2^+	Γ_3^+	Γ_4^+	Γ_5^+	Γ_6^+	Γ_7^+	Γ_8^+	Γ_9^+
Γ_1^+		z	.		x, y				
Γ_2^+	z				x, y				
Γ_3^+				z		x, y			
Γ_4^+			z			x, y			
Γ_5^+	x, y	x, y			z	x, y			
Γ_6^+			x, y	x, y	x, y	z			
Γ_7^+							x, y z		x, y
Γ_8^+								x, y z	x, y
Γ_9^+							x, y	x, y	z

	A_1	A_2	A_3		$A_{4,5}$	A_6
A_1	z		x, y		$A_{4,5}$	z
A_2		z	x, y		A_6	x, y
A_3	x, y	x, y	x, y z			x, y z

$A_{4,5}$ sind zeitumkehrentartet.

Tabelle VI

	L_1	L_2		$L_{3,4}$
L_1	x,y	x	$L_{3,4}$	x,y,z
L_2	x	y,z		

$L_{3,4}$ sind zeitumkehrentartet.

	H_1	H_2	H_3	$H_{4,6}$	$H_{5,7}$	H_8	H_9
H_1	z	x,y	x,y				
H_2	x,y		x,y z				
H_3	x,y	x,y z					
$H_{4,6}$					z		x,y
$H_{5,7}$				z		x,y	
H_8					x,y	x,y	z
H_9				x,y		z	x,y

$H_{4,6}$ und $H_{5,7}$ sind zeitumkehrentartet.

$E, C_2, 1C_2', 1C_2'', I, \sigma_h, 1\sigma_v, 1\sigma_d$, d.h. 8 Elemente in 8 Klassen.

Es können also höchstens 2-dimensionale Darstellungen auftreten. Dies bedeutet, daß beispielsweise der 4-dimensionale Term A_3 aufspalten muß (Abb.26 links).

Nimmt man den Spin hinzu, so verdoppelt sich die Anzahl der Operationen in der Punktgruppe D_{2h} auf 16 Operationen. In der dazugehörigen Doppelgruppe können ebenfalls keine 4-dimensionalen Matrizen vorkommen, da eine solche die einzige

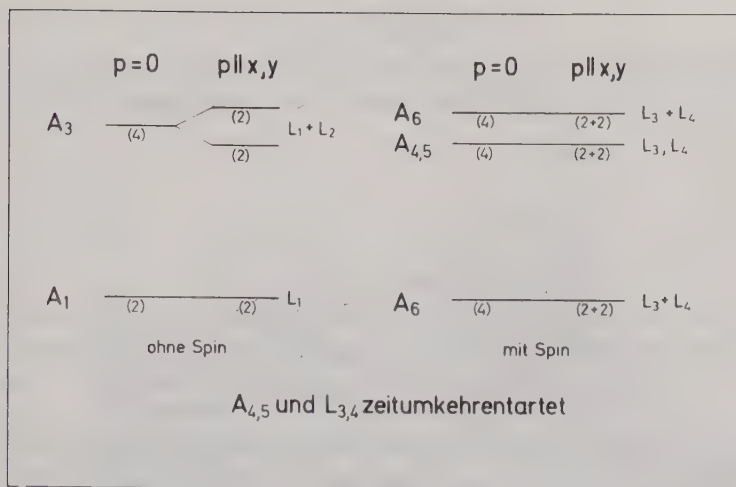


Abb.26 : Aufspaltung der Bänder in A unter Druck in x- oder y-Richtung.

Darstellung wäre und Teilchen mit und ohne Spin gleichzeitig beschreiben müßte, was natürlich nicht möglich ist. Auch nach diesen Überlegungen müßte der Punkt A aufspalten, wie etwa die 4-dimensionale Darstellung A_6 .

Es läßt sich nun zeigen, daß die Raumgruppe D_{2h}^{17} des gedrückten Kristalls isomorph mit dem Punkt L der ursprünglichen Raumgruppe ist [34]. Die entsprechende Charaktertafel wurde analog der Tafel für die Punkte Γ und A mit Hilfe der dort angegebenen Arbeiten erstellt (Tabelle VII).

Die Kompatibilität der Darstellungen der Raumgruppe D_{2h}^{17} mit denen der Raumgruppe D_{6h}^4 wird folgendermaßen bestimmt: Man streicht in der Tafel für D_{6h}^4 alle Spalten der Klassen, die bei D_{2h}^{17} wegfallen und vergleicht die so erhaltenen Darstellungen mit der Tafel für D_{2h}^{17} . Reduzible Darstellungen werden in ihre Komponenten zerlegt und beschreiben eine Aufspaltung von Bändern durch Symmetrierniedrigung.

Tabelle VII

Charaktertafel für die Punkte M und L der Raumgruppe D_{6h}^4
bzw. für die Punkte A und r der Raumgruppe D_{2h}^{17}

	$\sim E O \sim$	$\sim E O \sim$	$\sim G_2, \bar{G}_2 \tau, \tau + t_1 \sim$	$\sim G_2, \bar{G}_2 \tau, \tau + t_1 \sim$	$\sim G_2, \bar{G}_2 \tau, \tau + t_1 \sim$	$\sim G_2, \bar{G}_2 \tau, \tau + t_1 \sim$	$\sim I \tau, \tau + t_1 \sim$	$\sim I \tau, \tau + t_1 \sim$	$\sim \sigma_h, \bar{\sigma}_h 0, t_1 \sim$	$\sim \sigma_d, \bar{\sigma}_d \tau, \tau + t_1 \sim$	$\sim \sigma_v, \bar{\sigma}_v 0 \sim$	$\sim E t_1 \sim$	$\sim E t_1 \sim$	$\sim \sigma_v, \bar{\sigma}_v t_1 \sim$
M_{1+}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
M_{2+}	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
M_{3+}	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1
M_{4+}	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1
M_{1-}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1
M_{2-}	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1
M_{3-}	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
M_{4-}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1
M_{5+}	2	-2	0	0	0	0	2	-2	0	0	0	2	-2	0
M_{5-}	2	-2	0	0	0	0	-2	2	0	0	0	2	-2	0
L_1	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2	-2	-2	-2
L_2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	-2	-2	-2	2
L_3	2	-2	0	2i	-2i	0	0	0	0	0	0	-2	2	0
L_4	2	-2	0	-2i	2i	0	0	0	0	0	0	-2	2	0

$L_{3,4}$ sind zeitumkehrentartet.

Man erhält folgende Relationen (Abb.26 rechts).

Alle Darstellungen berücksichtigen den Spin. Die Dimensionen der Darstellungen sind in Klammern gegeben:

$$A_6 (4) \rightarrow L_3 (2) + L_4 (2)$$

$$A_4 (2) \rightarrow L_3 (2)$$

$$A_5 (2) \rightarrow L_4 (2)$$

$L_{3,4}$ sind beide, wie erwartet 2-dimensional, aber leider zeitungkeurentartet, so daß keine neuen Aufspaltungen entstehen.

Man muß also die Symmetrie durch schiefwinkligen Druck in der x-y-Ebene noch weiter verringern, wobei folgende Elemente übrigbleiben:

E, $1C_2$, I, σ_h , d.h. 4 Elemente in 4 Klassen.

Mit Spin und unter Berücksichtigung der nichtprimitiven Translationen ergeben sich 16 Elemente. Die zugehörige Charaktertafel (Tabelle VIII) läßt sich einfach bestimmen. Man streicht in der Tafel für D_{2h}^{17} zunächst alle Elemente, die bei schiefwinkligem Druck wegfallen. Die übriggebliebene Charaktertafel wird versuchsweise ausreduziert und mit der Doppelgruppe C_{2h} (Punktgruppe) verglichen, deren Charaktere ähnlich wie bei D_{6h}^4 in dieser Tafel enthalten sein müssen, wobei C_2 , $\bar{C}_2$, σ_h und $\bar{\sigma}_h$ jetzt einzelne Klassen werden. Die so erhaltene Charaktertafel (Tabelle VIII) wurde durch die üblichen Relationen nach Abschnitt 5.1. auf ihre Richtigkeit überprüft. Es zeigt sich, daß bei Berücksichtigung des Spins nur eine 2-dimensionale Darstellung I_2 die Symmetrieeigenschaften des ursprünglichen Punktes A beschreibt, so daß also für einen "schiefen" uniaxialen Druck in der x-y-Ebene eine Aufspaltung erfolgen muß.

Die Tafel gilt gleichzeitig für den Punkt r. Es treten zwar bei Mitnahme des Spins eindimensionale Darstellungen $\Gamma_3^+ \dots \Gamma_4^-$

Tabelle VIII

Charaktertafel für die Punkte A und Γ
bei schiefwinkligem Druck in der x,y-Ebene

	$\sim$	$\sim$	$\sim$	$\sim$	$\sim$	$\sim$	$\sim$	$\sim$	$\sim$	$\sim$
	$E 0$	$E 0$	$G_2 \tau, \tau + \tau_1$	$G_2 \tau, \tau + \tau_1$	$I \tau, \tau + \tau_1$	$I \tau, \tau + \tau_1$	$\sigma_h 0, \tau_1$	$\sigma_h 0, \tau_1$	$E \tau_1$	$E \tau_1$
Γ_{1+}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_{2+}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1
Γ_{1-}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
Γ_{2-}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1
Γ_{3+}	1	-1	i	-i	1	-1	i	-i	1	-1
Γ_{4+}	1	-1	-i	i	1	-1	-i	i	1	-1
Γ_{3-}	1	-1	i	-i	-1	1	-i	i	1	-1
Γ_{4-}	1	-1	-i	i	-1	1	i	-i	1	-1
J_1	2	2	0	0	0	0	0	0	-2	-2
J_2	2	-2	0	0	0	0	0	0	-2	2

$\Gamma_{3+}, 4+$ und $\Gamma_{3-}, 4-$ sind zeitungkehrentartet.

auf, die aber zeitumkehrentartet sein müssen, da nach ELLIOTT [31] eine Inversionssymmetrie genügt, um mindestens eine doppelte Entartung zu erzeugen. Mit Hilfe eines Tests von HERRING [38] läßt sich diese Tatsache anhand der Charaktertafel zeigen.

Dies bedeutet, daß bei schiefwinkligem Druck in der x-y-Ebene der Punkt Γ im Gegensatz zum Punkt A nicht mehr weiter aufspaltet.

Zum Schluß möchte ich all denen danken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben. Man Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. Stuke, der die Anwendung der Wellenlängenmodulation anregte. Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. G. Weiser für zahlreiche klärende Diskussionen und Ermunterungen bei experimentellen Schwierigkeiten sowie für die Überlassung unveröffentlichter Messungen. Herrn Dr. H. Overhof danke ich für wichtige Hinweise. Für die Überlassung von MoS_2 - und MoSe_2 -Kristallen danke ich Herrn Dr. W.Y. Liang.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J.A. WILSON und A.D. YOFFE, Adv.Phys. 18, 193 (1969)
- [2] R.A. BROMLEY, R.B. MURRAY und A.D. YOFFE,
J.Phys. C5, 759 (1972)
- [3] D.R. EDMONDSON, Solid State Commun. 10, 1058 (1972)
- [4] L.F. MATTHEISS, Phys.Rev.Lett. 30, 784 (1973)
- [5] R.V. KASOWSKI, Phys.Rev.Lett. 30, 1175 (1973)
- [6] W.Y. LIANG, J.Phys. C6, 551 (1973)
- [7] A.R. BEAL, J.C. KNIGHTS und W.J. LIANG,
J.Phys. C5, 3540 (1972)
- [8] V.V. SOBOLEV, V.I. DONETSKIKH, A.A. OPALOVSKII,
V.E. FEDOROV, E.U. LOBKOV und A.P. MAZHARA,
Sov.Phys.Semicond. 5, 909 (1971)
- [9] Modulation Techniques in Semiconductors and Semimetals,
Band 9, Academic Press, New York (1972)
- [10] Proc. of the First International Conference on Modulation
Spectroscopy, Tucson (1972), Surface Science 37
(1973)
- [11] Y. HAMAKAWA, F.E. GERMANO, P. HANDLER,
Phys.Rev. 167, 703 (1968)
- [12] Y. TOYOZAWA und J. HERMANSON, Phys.Rev.Lett. 21,
1637 (1968)
- [13] G. WEISER, Dissertation, Marburg (1969)
- [14] W.E. ENGELER, M. GARFINKEL und J.J. TIEMANN,
Phys.Rev. 155, 693 (1967)
- [15] G. WEISER, unveröffentlichte Messungen
- [16] J. BORDAS und E.A. DAVIS, Surface Science 37, 828 (1973)
- [17] R. FIVAZ und E. MOOSER, Phys.Rev. A 136, 833 (1964)
- [18] W.Y. LIANG, persönliche Mitteilung
- [19] I.D. DOW und D. REDFIELD, Phys.Rev. B 1, 3358 (1970)
- [20] K.W. BOER, Z.Physik 155, 184 (1959)
- [21] E.I. ADIROWITSCH, Z.Physik 155, 195 (1959)

- [22] R.U. KHOKHAR und D. HANEMAN, Solid State Electr. 13, 439 (1970)
- [23] J.C. McMENAMIN und W.E. SPICER, Phys.Rev.Lett. 29, 1501 (1972)
- [24] W.Y. LIANG und A.D. YOFFE, Phys.Rev.Lett. 20, 59 (1968)
- [25] E. FORTIN und F. RAGA, Proc. of the 12th International Conference on the Physics of Semiconductors, Stuttgart (1974) S.647
- [26] J.C. SLATER, Quantum Theory of Molecules and Solids Band 2, McGraw-Hill, New York (1965)
- [27] R.V. KASOWSKI, persönliche Mitteilung
- [28] G.F. KOSTER, J.O. DIMMOCK, R.G. WHEELER und H. STATZ, Properties of the Thirty-Two Point Groups, M.I.T. Press, Cambridge, Mass. (1963)
- [29] B.L. EVANS und P.A. YOUNG, Phys.stat.sol. 25, 417 (1968)
- [30] G.F. KOSTER, Space Groups and their Representations, Academic Press (1957)
- [31] R.J. ELLIOTT, Phys.Rev. 96, 280 (1954)
- [32] J.F. CORNWELL, Phys.kondens.Materie 4, 327 (1966)
- [33] C. HERRING, J. Franklin Inst. 233, 525 (1942)
- [34] H. JONES, The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals, North-Holland Publ.Cie Amsterdam (1960)
- [35] O. MADELUNG, Festkörpertheorie II, Springer-Verlag, Berlin (1972)
- [36] M. TINKHAM, Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York (1964)
- [37] F. BASSANI und G.P. PARRAVICINI, Nuovo Cimento B 50, 95 (1967)
- [38] C. HERRING, Phys.Rev. 52, 361 (1937)

LEBENS LAUF

- Persönliches : Geboren am 13.3.1945 in Ruhla, Thüringen
als Sohn des Dr.Ing. Heinz Meinhold und
seiner Ehefrau Ilse, geb. Kaiser.
Seit 1970 verheiratet mit Ursula Meinhold,
geb. Grube. 1 Kind : Jörg, geboren 1972.
- Schulbildung : 1951-1955 Volksschule in Heidenheim/Brz.
1955-1964 Gymnasium in Leonberg/Wttbg.
28.2.1964 Abitur
- Studium : 1964-1970 Studium der Physik an der Technischen
Hochschule Karlsruhe
14.5.1970 Diplom
seit 1970 Promotion an der Philipps-Universität
Marburg.

